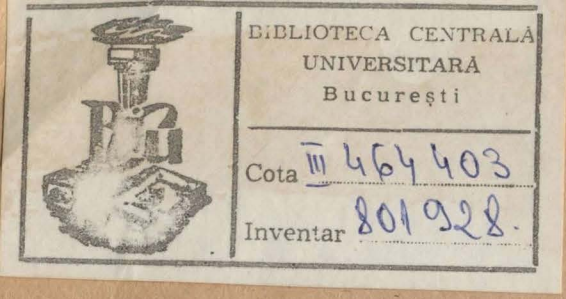
III 464 403

ION PETRE GHEORGHE ANIȚESCU

FIZICA MOLECULARA

I. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂȚII BUCUREȘTI
– 1996 –


BIBLIOTECA CENTRALĂ
UNIVERSITARĂ
București
Cota III 464403
Inventar 801928.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ION PETRE

GHEORGHE ANIŢESCU

FIZICA MOLECULARĂ

I. ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ

EDITURA UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI

-1996-

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Biblioteca Centrală Universitară
Cota III 464403
Inventar 801928
RMF 806

Referenţi ştiinţifici: Conf. dr. CONSTANTIN CIOACĂ
Şef lucrări CONSTANTIN DĂNCIULESCU

Toate drepturile sunt rezervate Editurii Universităţii Bucureşti.
Orice reproducere sau traducere, fie şi parţială, precum şi contrafacerile de orice tip intră sub incidenţa Codului Penal.

ISBN – 973 – 575 – 036 – 8

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Motto: "Viaţa este o continuă insolaţiune" (Mihai Eminescu)
...Insolaţiunea este esenţa termodinamicii...

P R E F A Ţ Ă

"ELEMENTE DE TERMODINAMICĂ" reprezintă prima parte a cursului de "TERMODINAMICĂ ŞI FIZICĂ MOLECULARĂ", destinat studenţilor secţiei de CHIMIE-FIZICĂ a FACULTĂŢII DE CHIMIE din cadrul UNIVERSITĂŢII BUCUREŞTI.

Cu toate că în acest domeniu a apărut un număr mare de lucrări (unele concepute chiar de fondatorii acestui capitol important al FIZICII), autorii consideră util acest curs în primul rând printr-o abordare originală a problematicii specifice. Pe lîngă unele aspecte tradiţionale, într-o expunere sistemică propunem o serie de idei originale, cum ar fi: reprezentări geometrice ale căldurii, lucrului mecanic, energiei interne şi corelaţia dintre acestea în diverse procese; lucrul disponibil; caracterizarea părţii din căldură care trece în lucru mecanic sau energie internă; caracterizarea diverselor procese termodinamice prin diverse tipuri de diagrame, inclusiv T-S; justificarea directă a necesităţii teoretice şi practice de introducere a funcţiilor termodinamice; determinarea teoretică logică a numărului maxim de funcţii caracteristice; corelări inedite între mărimile caracteristice proceselor şi stărilor termodinamice pornind de la particular la general şi invers; particularităţi ale stărilor termodinamice în condiţii extreme pentru favorizarea caracterizării sistemelor pe întregul domeniu de definiţie (instabilitate, metastabilitate, supraconductibilitate, fluide supercritice...) etc.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Am incercat realizarea unei expuneri clare şi concise, insistând asupra noţiunilor de bază, a demonstraţiilor simple şi riguroase, asupra elementelor care dezvoltă o gândire fizică. Pasiunea şi minţile iscoditoare pot găsi în simplitatea aparentă a principiilor termodinamicii şi aspecte nebănuite, cu totul surprinzătoare. Din aceste motive cartea nu este una de întindere enciclopedică, preferând ca scop o înţelegere profundă a noţiunilor esenţiale şi metodelor de corelare unei abordări de mare întindere ce ar avea ca efect o mai slabă înţelegere a esenţei proceselor termodinamice.

Am căutat să răspundem la întrebări puse de noi înşine sau de studenţii noştri, întrebări ale căror răspunsuri nu pot fi uşor de extras din bibliografia existentă.

Ne cerem scuze pentru eventualele erori sau neclarităţi. Considerăm utile observaţiile şi sugestiile cititorilor.

Autorii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

C U P R I N S

1. NOTIUNI FUNDAMENTALE
1.1. Obiect. Metode
1.2. Principalele noţiuni şi definiţii
1.3. Parametri de stare
1.4. Transformări termodinamice

2. ECUAŢII DE STARE ALE GAZELOR
2.1. Ecuaţia de stare în formă diferenţială
2.2. Coeficienţi termodinamici
2.3. Ecuaţia de stare a gazului ideal
2.4. Ecuaţii de stare pentru gaze reale

3. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII
3.1. Legea conservării şi transformării energiei
3.2. Lucrul mecanic şi căldura
3.3. Expresia analitică a principiului I
3.4. Diferite formulări ale principiului I
3.5. Entalpia

4. TRANSFORMĂRI TERMODINAMICE SIMPLE ALE GAZULUI IDEAL
4.1. Transformarea izocoră
4.2. Transformarea izobară
4.3. Transformarea izotermă
4.4. Transformarea adiabatică
4.5. Transformarea politropă

5. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII
5.1. Formulări
5.2. Ciclul Carnot
5.3. Formularea matematică
5.4. Procese ireversibile
5.5. Principiul inaccesibilităţii adiabatice

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6. Entropia gazului ideal
5.7. Transformări termodinamice în diagrame T-S
5.8. Ciclul Carnot în diagrama T-S
5.9. Temperatura ca medie integrală
5.10. Metode de comparare a randamentelor ciclurilor
5.11. Ciclul Carnot generalizat
5.12. Cicluri în diagrame P-V şi T-S

6. METODE DE STUDIU ÎN TERMODINAMICĂ
6.1. Metoda ciclurilor. Aplicaţii
6.2. Metoda funcţiilor caracteristice (a potenţialelor termodinamice)

7. PRINCIPIUL III AL TERMODINAMICII

8. ECHILIBRE ŞI TRANZIŢII DE FAZĂ
8.1. Introducere
8.2. Legea fazelor
8.3. Condiţii de echilibru interfazic
8.4. Criterii de stabilitate ale echilibrelor
8.5. Evaporarea (fierberea), sublimarea şi condensarea
8.6. Topirea şi cristalizarea
8.7. Ecuaţia Clausius-Clapeyron
8.8. Punctul triplu al unei substanţe. Diagrama de fază completă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1. NOTIUNI FUNDAMENTALE

1.1. OBIECT. METODE.

Cuvântul termodinamică provine din asocierea termenilor greceşti therme-căldură şi dinamycos-forţă. Din punct de vedere istoric, termodinamica a apărut ca ştiinţa care studiază transformarea căldurii în lucru mecanic, cerinţă necesară justificării funcţionării maşinilor termice. Termodinamica modernă studiază legile proceselor care se produc în natură sau tehnică, sub aspectul transformărilor energetice, precum şi influenţa acestora în modificarea proprietăţilor fizice ale corpurilor. Fără a intra în structura moleculară a substanţelor, utilizează noţiuni fenomenologice ca temperatură, lucru mecanic, energie, etc., cunoscute din fizica experimentală sau, aproximativ, din viaţa cotidiană. Deoarece nu introduce nici un fel de ipoteze preliminare, rezultatele obţinute au certitudinea şi generalitatea legilor pe care se fundamentează. Nepunând în evidenţă mecanismele proceselor, termodinamica nu răspunde la întrebarea de ce acestea se desfăşoară într-un anumit mod sau în altul. Pe de altă parte, utilizând principii generale, metodele de lucru au un caracter abstract, oarecum dificil de înţeles la prima vedere.

Este cunoscut faptul că ştiinţele exacte se pot construi pe baza unui număr relativ mic de axiome. Acestea nu se demonstrează ci se justifică prin concordanţa consecinţelor cu datele experimentale. Termodinamica este capitolul fizicii care poate fi construit axiomatic pe baza unor principii sau postulate, rezultate din analiza unor date experimentale.

Studiul proceselor (modificărilor) care au loc într-un sistem, se realizează prin două metode: metoda ciclurilor (folosită cu succes în fizică şi termotehnică) şi metoda funcţiilor caracteristice (cu largi aplicaţii mai ales în chimie).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

1.2. PRINCIPALELE NOŢIUNI ŞI DEFINIŢII.

În termodinamică este esenţială noţiunea de sistem termodinamic. Prin sistem se înţelege un corp, ansamblu de corpuri sau o porţiune finită din univers, singura condiţie impusă fiind existenţa unei suprafeţe nete de separare între sistemul considerat şi mediul înconjurător, adică să se poată vorbi de interiorul şi exteriorul sistemului. Suprafaţa de separare poate fi reală (de exemplu un gaz într-un recipient) sau imaginară (considerată de cercetător pentru a delimita sistemul de studiat).

Un sistem termodinamic este omogen dacă are aceleaşi proprietăţi în toate punctele sale, astfel încât în starea de echilibru poate fi caracterizat prin presiunea P, temperatura T, volumul V şi cantitatea de substanţă ν.

Sistemul termodinamic poate interacţiona energetic cu mediul înconjurător, cu alte sisteme, sau poate schimba cu acestea substanţă. În funcţie de condiţiile interacţiunii se disting sisteme termodinamice izolate, închise, deschise sau izolate adiabatic.

Un sistem este izolat dacă nu schimbă energie sau substanţă. Un sistem închis nu schimbă substanţă, pe când un sistem deschis poate schimba substanţă cu mediul exterior. Dacă sistemul nu schimbă căldură, se spune că este izolat caloric sau adiabatic de mediul exterior.

Prin transformarile unui sistem (procese termodinamice), se înţeleg toate schimbările posibile care intervin în starea sa. Ansamblul proprietăţilor fizice, în condiţiile date, caracterizează starea sistemului. Mărimile fizice care descriu şi caracterizează univoc starea unui sistem se numesc parametri de stare. Principalii parametri termodinamici ai unui sistem sunt: presiunea, volumul şi temperatura.

Parametrii termodinamici a căror valoare nu depinde de dimensiunile sistemului şi de masa acestuia, se numesc parametri intensivi. Aceştia sunt: presiunea, temperatura, mărimile molare şi cele specifice.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Parametrii termodinamici proporţionali cu cantitatea de substanţă se numesc extensivi. Ca exemple se pot da: volumul, masa, energia internă şi celelalte funcţii caracteristice.

Starea termodinamică a unui sistem este definită, în general, prin parametrii intensivi.

Parametrii termodinamici pot fi împărţiţi şi în mărimi cu sens mecano-termodinamice(presiunea, energia, volumul) şi mărimi cu sens statistic (temperatura).

Starea de echilibru a unui sistem termodinamic este determinată de ansamblul parametrilor interni şi externi.

Parametrii interni definesc sistemul, iar parametrii externi caracterizează poziţia (coordonatele) sistemului în câmpurile externe, precum şi viteza acestuia. De exemplu, pentru un gaz aflat într-un cilindru închis, volumul său este un parametru extern (depinde de dimensiunile cilindrului), iar presiunea gazului asupra pereţilor vasului este un parametru intern. Conform celui de-al doilea postulat al termodinamicii, la echilibru, parametrii interni b_k sunt funcţii de parametrii externi a_i şi de temperatura T. Dacă unul din parametrii b_k este energia internă U, relaţia

$$U = U(a_1, a_2, \ldots, a_n, T) \qquad (1.1)$$

se numeşte ecuaţie calorică de stare. Denumirea provine din faptul că, prin intermediul funcţiei U, se pot determina mărimi care, dimensional pot conţine şi caloria ca unitate de măsură. Dacă parametrul intern $b_k = f(a_1, a_2, \ldots, a_k, T)$ este forţa generalizată A_i, conjugată parametrului extern a_i (de ex. $A_i = P$ şi $a_i = V$), relaţiile de forma

$$A_i = A_i(a_1, a_2, \ldots, a_n, T) \qquad (1.2)$$

reprezintă ecuaţii termice de stare. Denumirea provine din faptul că din ecuaţia (1.2) se poate determina temperatura. Egalitatea (1.2) este echivalentă cu o ecuaţie de stare.

Dacă sistemul trece din starea A în starea B, în acest proces se pot modifica atât parametrii interni cât şi cei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

externi. Sistemul termodinamic a cărui stare de echilibru este univoc determinată de doi parametri independenţi (cantitatea de substanţă rămâne constantă) se numeşte sistem simplu (de ex. un gaz într-un vas cilindric). Orice alt parametru este funcţie de cei doi parametri. De exemplu, un gaz caracterizat prin presiunea P şi temperatura T, are volumul dependent funcţional printr-o relaţie de forma V = V(P,T). Deoarece parametrii termodinamici determină univoc starea sistemului, presiunea şi temperatura pot fi definite prin relaţii funcţionale de forma P = P(V,T) şi T = T(V,P). Cei trei parametri ai unui sistem termodinamic pot fi deci corelaţi printr-o relaţie funcţională numită ecuaţie de stare. În cazul general aceasta are forma matematică f(P,T,V) = 0. După cum s-a arătat mai înainte, se pot separa proprietăţile termice de cele calorice ale sistemului termodinamic pa care dorim să-l examinăm. Marimile termice sunt: presiunea P, temperatura T, coeficientul de dilatare termică α, coeficientul de compresibilitate β, coeficientul de creştere a presiunii cu temperatura γ, etc. Marimile calorice sunt reprezentate de funcţii caracteristice ca: energia internă U, entropia S, entalpia H, energia liberă F, potenţialul Gibbs G, capacităţile calorice C_p şi C_V, etc.

1.3. PARAMETRII DE STARE.

Din punct de vedere clasic, corpurile care alcătuiesc sistemele termodinamice se pot găsi într-una din cele trei stări de agregare: gazoasă (vapori), lichidă şi solidă. Starea unui corp, în funcţie de condiţiile termodinamice, poate fi diferită. Condiţiile în care se află un sistem sunt determinate de către parametrii de stare. În continuare, aceştia vor fi examinaţi separat.

1.3.1. Volumul de substanta si volumul specific.

Volumul ocupat de un gaz (egal cu volumul incintei în care se află închis) se măsoară în m^3 sau în unităţile de capacitate ale vasului (de ex. litrul). Densitatea, strâns corelată cu volumul unei substanţe, reprezintă masa unităţii de volum ($\rho = m / V$, kg/m^3). Volumul specific este volumul ocupat de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

unitatea de masă ($v_s = V / m = 1 / \rho$). Densitatea și volumul depind de temperatură și de presiune, adică de starea termodinamică. În tabele de date sunt prezentate valorile acestora în condiții fizice normale: $P_o = 1,01325.10^5$ N/m^2 (Pa) și $T_o = 273,15$ K (0^oC). Pentru stări diferite de cele normale, se folosesc relațiile (2.23) și (2.14)

1.3.2. Cantitatea de substanta (ν).

În S.I unitatea de măsură pentru cantitatea de substanță este molul. Molul reprezintă cantitatea de substanță care conține un număr de elemente structurale (atomi, molecule, ioni) egal cu numărul de atomi de carbon ^{12}C aflat într-o masă de 0,012 Kg. În S.I. molul reprezintă a șaptea unitate de măsură fundamentală. Prin definirea acestuia rezultă că numărul de atomi sau molecule, dintr-un mol de orice substanța este același și este egal cu numărul lui Avogadro (N_A=6,023.10^{23}molecule/mol).

1.3.3. Masa molara (μ) este masa unui mol de substanță

$$\mu = m / \nu \qquad (1.3)$$

Dacă m_o este masa unei molecule, atunci $\mu = m_o N/\nu = m_o.N_A$.

1.3.4. Volumul molar reprezintă volumul ocupat de un mol,

$$v = V/\nu \quad (m^3/mol) \qquad (1.4)$$

În condiții normale de temperatură (0^oC sau 273,15 K) și presiune ($1,01325.10^5$ Pa), volumul molar al unui gaz ideal este $v_o = 22,414\ 10^{-3}$ m^3/mol = 22,414 dm^3/mol.

Reamintim că numărul lui Loschmidt este numărul de molecule de gaz ideal, în condiții normale, care se găsește într-un volum de 1 m^3: $N_L = N_A / v_o = 2,69\ 10^{25}$ molecule/m^3.

1.3.5. Presiunea este mărimea fizică numeric egală cu forța exercitată normal pe unitatea de suprafață. În S.I. unitatea de măsură pentru presiune este Pascalul - egală cu forța de 1 Newton exercitată normal pe suprafața de 1 m^2.

Pentru măsurarea presiunii hidrostatice se poate utiliza înălțimea unei coloane de fluid (mercur, apă, etc.). Conform cunoscutei relații

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$p = \rho g h \qquad (1.5)$$

această presiune poate fi și presiunea unui gaz, echilibrată de către coloana de fluid considerată.

O atmosferă fizică este presiunea exercitată de o coloană de mercur de 760 mm înălțime. Aceasta este egală cu presiunea aerului în condiții normale. În acest caz:

$$1 \text{ atm} = 760 \text{ mm Hg} = 1{,}01325\ 10^5 \text{ Pa} \qquad (1.6)$$

Deoarece 1 mm coloană de Hg = 1 Torr, rezultă:

$$1 \text{ Torr} = 133 \text{ Pa} \qquad (1.7)$$

Pentru o coloană de apă care să exercite presiunea de 1 atm:

$$h_{apă} = (\rho_{Hg}/\rho_a) h_{Hg} = 10{,}33 \text{ m} \qquad (1.8)$$

Teoria cinetico-moleculară a gazelor face posibilă corelația dintre presiune și energia termică a moleculelor (În detaliu acest subiect va fi examinat în partea a doua a cursului). Legătura este următoarea:

$$P = (2/3) n (m_0 \bar{v}^2)/2 \qquad (1.9)$$

unde n este concentrația moleculară (numărul de molecule din unitatea de volum ,n = N/V), m_0 - masa unei molecule ,iar $\bar{v}^2 = (v_1^2+v_2^2+...+v_n^2)/n$ - viteza pătratică medie (diferită de $(\bar{v})^2$).

De asemenea, teoria cinetico-moleculară corelează energia cinetică medie cu temperatura absolută

$$(m_0 \bar{v}^2)/2 = (3/2) kT \qquad (1.10)$$

unde k este constanta lui Boltzmann ($k=1{,}38.10^{-23}$ J/K)

Din (1.9) și (1.10), rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$p = nKT \qquad (1.11)$$

Această egalitate este cunoscută sub numele de ecuația fundamentală a teoriei cinetico-moleculare a gazelor ideale.

Deși aceaste formule vor fi stabilite riguros, le-am amintit pentru a sublinia două aspecte: a) presiunea crește cu temperatura (T) și concentrația (n) și b) presiunea, pe lângă sensul mecanic, are și un sens statistic, fiind legată de temperatura absolută.

1.3.6. Temperatura unui corp este măsura încălzirii sale. Ea determină direcția transmiterii căldurii. Dacă două corpuri A și B au temperaturile T_1, respectiv T_2 și $T_1 > T_2$, atunci căldura trece spontan de la A la B, temperatura corpului A scăzând iar a corpului B-crescând. Dacă $T_1 = T_2$, cele două corpuri se află în echilibru termodinamic.

După cum am subliniat mai înainte, un sistem este izolat, dacă nu schimbă energie și substanță cu exteriorul. În termodinamică se postulează că un sistem ajunge totdeauna după un interval de timp (timp de relaxare) la o stare de echilibru termodinamic și nu poate ieși niciodată de la sine din această stare (primul postulat al termodinamicii). Acest postulat numit principiul general al termodinamicii, face posibilă definirea funcțiilor de stare ale sistemelor. Acestea au sens la echilibru.

Din punctul de vedere al teoriei cinetico-moleculare, temperatura este măsura intensității mișcării termice a moleculelor. Pentru gazul ideal [vezi (1.10)]:

$$T = (2/3k)(m_o \bar{v}^2)/2 \qquad (1.12)$$

Temperatura definită astfel se numește temperatură absolută.

Termodinamica consideră temperatura ca o mărime statistică medie, ce caracterizează un sistem alcătuit dintr-un număr foarte mare de particule (molecule), aflate într-o mișcare haotică. De reținut că nu are sens noțiunea de temperatură pentru o singură moleculă sau pentru un număr mic de molecule!

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă $\bar{v}^2 = 0$ atunci $T_0 = 0$. Cu alte cuvinte la zero absolut mişcarea termică încetează. Evident T<0 nu are sens. Scala de temperatură cu reperul minim $T_0=0$ se numeşte scală Kelvin.

Măsurarea temperaturii se realizează prin intermediul diferitelor instrumente de măsură numite termometre, care folosesc dependenţa temperaturii de proprietăţile substanţelor (dilatare termică, rezistenţă electrică etc.). Folosirea termometrelor se bazează pe faptul că două corpuri cu temperaturi diferite puse în contact, după un anumit timp ajung la echilibru, având aceeaşi temperatură.

Din experienţă se ştie că dacă, separat, corpurile A şi B sunt în echilibru termic cu corpul C, atunci A şi B se află în echilibru între ele, adică au aceeaşi temperatură ($T_A=T_B=T_C$). Acest fapt experimental se numeşte principiul zero al termodinamicii (uneori i se spune cel de-al doilea postulat al termodinamicii). El defineşte condiţia de echilibru termic.

Deci, cu ajutorul termometrelor se poate compara temperatura diferitelor corpuri, fără a le pune în contact direct. Calculul numeric se face prin intermediul unei scale de temperatură în care se împart în mod egal diferenţele de temperatură asociate a două stări limită (de exemplu stările gheaţă-apă şi apă-vapori). Evident,temperatura depinde de natura corpului de lucru din termometru (de aceea se numeşte temperatură empirică).

Pentru scalele de temperatură ale termometrelor obişnuite,cel mai adesea se folosec ca stări limită topirea gheţii şi evaporarea apei la fierbere, la presiune normală. Scala Celsius are punctele de temperatură limită 0^oC (topirea gheţii) şi 100^oC (evaporarea apei la fierbere, în condiţii normale). Scala Farenheit are pentru cele două stări limită 32^oF şi 212^oF. În sfârşit, Réaumur a propus 0^oR şi 80^oR.

Utilizând drept substanţă de lucru, de exemplu mercurul, dilatarea în lungime a lichidului,dacă se neglijează dilatarea sticlei, va fi:

$$\Delta l = l_0 \gamma \Delta t \qquad (1.13)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă punem în contact termic cele trei termometre (Celsius, Farenheit, Réaumur), având γ_{Hg}) cu același sistem termodinamic, relația (1.13) se scrie:

$$[(\Delta l)/l_o]_1 = [(\Delta l)/l_o]_2 = [(\Delta l)/l_o]_3 \qquad (1.14)$$

Mercurul se va ridica în termometre la t_C, t_F, t_R (vezi schema alăturată)

100° ---------- 212° ---------- 80°

t_C ---------- t_F ---------- t_R

0° ---------- 32° ---------- 0°

Celsius Farenheit Réaumur

Variația relativă a lungimii (1.14) ne conduce la:

$$(t_C-0)/(100-0) = (t_F-32)/(212-32) = (t_R-0)/(80-0)$$

sau:

$$t_C/5 = (t_F-32)/9 = t_R/4 \qquad (1.15)$$

Această egalitate ne permite să trecem ușor de la o scală la alta. Dacă, de exemplu $t_C = 30\ ^{\circ}C$ din (1.15) rezultă $t_F=86^{\circ}F$.

1.4. TRANSFORMĂRI TERMODINAMICE

În cazul când se modifică cel puțin un parametru al sistemului, se spune că are loc un <u>proces termodinamic</u>. De exemplu, variația volumului (dilatare sau comprimare) implică o modificare mecanică, iar variația energiei o modificare termică sau o variație a numărului de moli. După cum am amintit mai înainte, dacă sistemul este lăsat liber, după un anumit timp, numit <u>timp de relaxare</u>, el ajunge singur la o stare de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

echilibru.

Un proces se numeşte cvasistatic, dacă parametrii săi variază foarte lent, astfel încât sistemul se află tot timpul, în stări de echilibru. Transformarea considerată reversibilă reprezintă o succesiune de stări de echilibru, astfel încât trecerea din starea iniţială în cea finală poate fi parcursă în sens invers prin aceleaşi stări intermediare.

Dacă variaţia parametrilor se realizează într-un interval de timp mai mic decât timpul de relaxare, procesul se numeşte nestatic (ireversibil). O asemenea transformare nu se poate efectua în sens invers prin aceleaşi stări intermediare.

În diagrama (P,V), procesele reversibile sunt reprezentate printr-o linie continuă, iar cele ireversibile printr-o linie punctată. Într-un capitol special vom examina procesele reversibile în diferite variabile independente.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2. ECUAŢII DE STARE ALE GAZELOR

2.1. ECUAŢII DE STARE ÎN FORMĂ DIFERENŢIALĂ

Pentru un sistem termodinamic simplu, ecuţia de stare reprezintă o legătură funcţională între presiunea P, volumul V şi temperatura T ale acestuia:

$$f(P,V,T) = 0 \qquad (2.1)$$

Principial, din (2.1), unul dintre parametri se poate explicita prin intermediul celorlalţi doi:

$$P = P(V,T); \quad V = V(P,T); \quad T = T(V,P) \qquad (2.2)$$

Din (2.2), după cum se va vedea mai departe, se pot calcula coeficienţii termodinamici.

Deoarece reprezentarea în variabilele P, V, T, ca axe rectangulare ale unui sistem cartezian tridimensional este relativ complicată, se foloseşte un sistem de coordonate în plan, unde se iau ca variabile independente două iar a treia este fixată. Diagrama stărilor face posibilă urmărirea procesului în sistemul de variabile ales. Din perechile de variabile (P,V), (V,T) şi (T,P), se foloseşte preponderent sistemul (P,V) propus de Clapeyron în anul 1834 (ordonata este P, iar abscisa - V). Un asemenea sistem de variabile caracterizează o reprezentare de tip mecanic. Astfel, în Fig.2.1, punctul (1) caracterizează starea gazului prin valorile (P_1,V_1,T_1) iar punctul (2) prin (P_2,V_2,T_2).

Un proces cvasistatic este reprezentat printr-o linie continuă, pe când procesul nestatic (ireversibil) printr-o linie întreruptă.

Chiar dacă nu se cunoaşte forma explicită a ecuaţiei de stare (2.1), se pot obţine o serie de relaţii între derivatele parametrilor.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

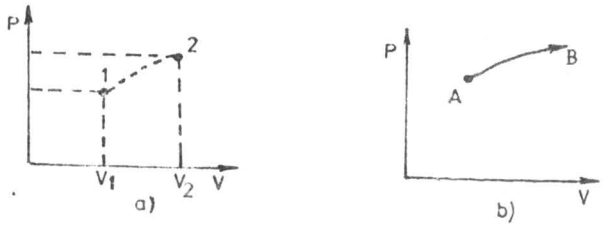


Fig.2.1

Diferențiind (2.2) se obține:

$$dP = (\partial P/\partial V)_T dV + (\partial P/\partial T)_V dT \qquad (2.3)$$

$$dV = (\partial V/\partial P)_T dP + (\partial V/\partial T)_P dT \qquad (2.4)$$

$$dT = (\partial T/\partial V)_P dV + (\partial T/\partial P)_V dP \qquad (2.5)$$

Coeficienții care multiplică creșterile variabilelor independente (derivatele) sunt coeficienti caracteristici ai sistemului. Din cele 6 derivate, 3 sunt independente, celelalte fiind funcții inverse. Indicii din dreapta-jos, asociați derivatelor, arată că parametrul respectiv este constant pe parcursul derivării.

Substituind (2.4) în (2.3), după calcule elementare, rezultă:

$$(\partial P/\partial V)_T (\partial V/\partial T)_P (\partial T/\partial P)_V = -1 \qquad (2.6)$$

Această egalitate, se numește ecuatie de stare in forma diferentiala și este general valabilă, adică este satisfăcută atât pentru gazele ideale, cât și pentru cele reale.

BIBLIOTECA CENTRALA BUCUREȘTI
80/928
https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.2. COEFICIENŢI TERMODINAMICI

Variaţia unui parametru dat, atunci când se modifică parametrul conjugat (corelaţia cauză-efect), cel de-al treilea rămânând constant, defineşte un coeficient termodinamic asociat sistemului. Prin asemenea variaţii pot fi caracterizate diferite proprietăţi ca : dilatarea termică, compresibilitatea, elasticitatea, etc., precum şi corelaţia dintre acestea.

Coeficientul de dilatare izobara reprezintă variaţia relativă a volumului prin încălzirea sistemului cu un grad:

$$\alpha = (\partial V/\partial T)_P/V \qquad (2.7)$$

Coeficientul de compresibilitate izoterma caracterizează variaţia relativă a volumului, în procesul izoterm, când presiunea se modifică în valoare absolută cu o unitate. Deoarece la temperatură constantă volumul creşte atunci când presiunea scade, în expresia de definiţie a acestui coeficient, β, se ia semnul „-" pentru a-l obţine cu valori pozitive, $\beta > 0$:

$$\beta = - (1/V)(\partial V/\partial P)_T \qquad (2.8)$$

Atunci când aceeaşi mărime se obţine pentru procese adiabatice, se va folosi notaţia β_S (S=ct în proceseadiabatice).

Coeficientul termic al presiunii într-un proces izocor, sau coeficientul de elasticitate, se defineşte prin variaţia relativă a presiunii la modificarea temperaturii cu un grad la V = ct:

$$\gamma = (1/P)(\partial P/\partial T)_V \qquad (2.9)$$

Prin substituirea (2.7), (2.8) şi (2.9) în (2.6), se obţine:

$$\alpha = \beta \gamma P \qquad (2.10)$$

expresie care corelează coeficienţii termodinamici prin intermediul presiunii. Astfel se poate determina un copeficient

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

dacă se cunosc ceilalţi doi. În mod obişnuit se determină experimental α şi β iar γ se calculează prin (2.10). Pentru gazul ideal:

$$\alpha = \gamma = 1/T \quad \text{şi} \quad \beta = 1/P \tag{2.11}$$

Din (2.11) sau din (2.7) - (2.9), rezultă dimensiunile coeficienţilor termodinamici: $[\alpha] = [\gamma] = K^{-1}$ şi $[\beta] = Pa^{-1}$.

Dacă în (2.7) - (2.9) factorii de multiplicare de la numitor se înlocuiesc cu valorile parametrilor asociaţi corespunzătoare stărilor de echilibru în condiţii normale (V_o, P_o), coeficienţii se numesc <u>termici</u>.

2.3. ECUAŢIA DE STARE A GAZULUI IDEAL

Un gaz se consideră ca ideal (perfect), dacă este format din molecule punctiforme ce se mişcă după 3 grade de libertate (mişcare de translaţie), fără forţe de interacţiune, iar volumul propriu al acestor molecule este neglijabil în raport cu volumul vasului în care se află gazul.

Istoric, au fost stabilite experimental diferite cazuri particulare ale ecuaţiei de stare a gazului ideal. În jurul anului 1662, R.Boyle, iar apoi, în 1667, E.Mariotte, au arătat că o masă constantă de gaz, într-un proces izoterm, satisface ecuaţia:

$$PV = ct \tag{2.12}$$

În 1787, J.Charles a arătat că presiunea unui gaz, aflat într-o incintă de volum dat, este proporţională cu temperatura:

$$(P/T)_V = ct \quad \text{sau} \quad (P)_V = ct\ T \tag{2.13}$$

În 1802, Gay-Lussac, cu puţin înaintea lui J.Dalton, a stabilit experimental dependenţa volumului unui gaz de temperatura acestuia, într-un proces izobar, la $\nu = ct$:

$$(V/T)_P = ct \quad \text{sau} \quad (V)_P = ct\ T \tag{2.14}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Pentru procese termodinamice simple, reprezentarea grafică a ecuațiilor (2.12)-(2.14) va fi discutată în capitolul următor.

În anul 1834, P.E. Clapeyron, combinând ecuațiile de mai înainte, pentru o cantitate dată de gaz (ν = ct), a stabilit ecuația:

$$PV/T = ct \qquad (2.15)$$

Pentru justificarea acesteia, se consideră un proces prin care se ajunge din starea inițială (P_o,V_o,T_o) în starea finală (P,V,T) printr-o etapă izobară, $V_o/T_o = V'/T$ și printr-una izotermă, $P_oV' = PV$. Eliminând V', rezultă (2.15).

Constanta din (2.15) depinde de cantitatea de gaz supusă transformării, de natura acestuia (prin masa molară μ) și de o mărime care să asigure corectitudinea dimensională a ecuației. În acest mod, (2.15) devine:

$$PV = \nu RT = (m/\mu)RT \qquad (2.16)$$

unde numărul de moli de gaz ν se poate exprima și prin:

$$\nu = (m_oN/m_oN_A) = N/N_A = (\rho V/\rho v) = V/v \qquad (2.17)$$

în care, m_o este masa unei molecule, N - numărul total de molecule, N_A - numărul lui Avogadro iar v - volumul molar. Spre deosebire de forma (2.15), care reprezintă o transformare a gazului, forma (2.16) definește o anumită stare a gazului ideal, purtând denumirea de <u>ecuație de stare</u>. Constanta universală a gazelor, R, se poate obține ca valoare numerică din parametrii ce caracterizează starea normală a unui mol de gaz:

$$R = P_ov_o/T_o = 101325 \cdot 22,414 \cdot 10^{-3}/273,15 = 8,314 \ J/(mol \cdot K) \qquad (2.18)$$

Considerând expresia lucrului mecanic efectuat de 1 mol de gaz într-un proces izobar cu o variație de temperatură de 1 K:

$$W = P \cdot \Delta V = \nu R \cdot \Delta T \qquad (2.19)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

de unde:

$$R = W/\nu \cdot \Delta T = w/\Delta T \qquad (2.20)$$

rezultă sensul fizic al constantei universale a gazelor: lucrul mecanic efectuat de 1 mol de gaz într-un proces izobar de încălzire cu 1 K.

Cunoscând transformarea 1 cal = 4,18 J, rezultă pentru R şi valoarea de 8,314/4,18 = 1,98 cal/mol.

Prin intermediul densităţii $\rho = m/V$, ecuaţia (2.16) se scrie:

$$P = (\rho/\mu)RT \qquad (2.21)$$

iar pentru starea normală:

$$P_o = (\rho_o/\mu)RT_o \qquad (2.22)$$

Din ultimele două ecuaţii se poate exprima variaţia densităţii cu presiunea şi temperatura:

$$\rho = \rho_o(P/P_o)(T_o/T) \qquad (2.23)$$

Aspecte legate de amestecuri de gaze ideale vor fi discutate după abordarea ecuaţiei calorimetrice.

2.4. ECUAŢII DE STARE PENTRU GAZE REALE.

S-a constatat experimental că, în transformările izoterme, produsul PV nu rămâne constant ci variază cu presiunea. Aceste abateri pot fi puse clar în evidenţă într-o diagramă Pv/RT ca funcţie de P (Fig.2.2). Pentru gazele ideale, raportul Pv/RT = 1 (dreapta întreruptă) şi independent de P.

Ecuaţia termică de stare

$$Pv = RT \qquad (2.24)$$

este o relaţie matematică ce descrie comportarea în condiţii limită a gazelor. Gazele care se comportă în conformitate cu această ecuaţie se numesc ideale. Pentru descrierea acestora s-a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

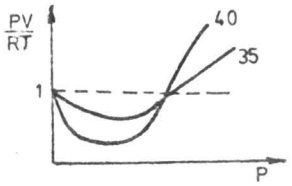


Fig.2.2.

elaborat un model teoretic, modelul gazului ideal. Acest model presupune:

a) gazul este constituit dintr-un număr foarte mare de particule identice (atomi, molecule);

b) moleculele gazului se află într-o continuă mişcare haotică, agitatia termica;

c) volumul propriu al moleculelor este neglijabil în comparaţie cu volumul vasului în care se află gazul, astfel încât acestea sunt asimilabile unor puncte materiale;

d) forţele de interacţiune dintre molecule se consideră neglijabile, moleculele mişcându-se rectiliniu;

e) ciocnirile intermoleculare şi cu pereţii vasului se consideră perfect elastice.

Aceste condiţii sunt respectate din punct de vedere termodinamic numai pentru valori mici de presiune şi la temperaturi mari. De exemplu, produsul PV pentru N_2 aflat iniţial într-un volum de 1 l creşte de la valoarea 1,000 (la 1 atm) la valoarea 1,390 (la 500 atm) la 0 ^{o}C. Dacă N_2 s-ar comporta ideal, produsul PV ar trebui să rămână constant în condiţii izoterme. Abaterile constatate se datorează faptului că, la densităţi mari, atât volumul propriu al moleculelor, cât şi interacţiunile moleculare nu sunt neglijabile.

O varietate foarte mare de ecuaţii de stare au fost propuse începând cu J.van der Waals (1873) şi se propun şi în prezent pentru descrierea nu numai a gazelor cu comportare diferită de a celor ideale (aşa zisele gaze reale), dar şi pentru alte fluide cum ar fi vaporii şi chiar lichidele.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

2.4.1. Starea critica.

Această stare particulară a unui sistem termodinamic marchează diferenţierea dintre faza lichidă şi cea gazoasă, fiind caracterizată de parametrii termodinamici critici: T_c, P_c şi V_{cr}. Temperatura deasupra căreia gazul nu mai poate fi lichefiat prin comprimare izotermă, se numeşte temperatura critica, presiunea necesară lichefierii gazului la T_c se numeşte presiune critica iar volumul ocupat de o anumită cantitate de gaz la T_c şi la P_c se numeşte volum critic. La punctul critic, volumul molar şi densitatea gazului sunt egale cu cele ale lichidului corespunzător. Izoterma trasată prin punctul critic se numeşte izotermă critică. Sub izoterma critică, substanţele pot fi sub formă lichidă (la volume mici) sau sub formă de vapori (la volume mari). Deasupra izotermei critice, substanţele nu pot fi decât sub formă gazoasă (Fig.2.3). Poziţia punctului critic în condiţiile existenţei tuturor stărilor de agregare ale substanţei este redată în diagrama de faza din Fig.2.4 prin punctul C, punct situat la partea "terminus" a curbei de echilibru interfazic lichid-vapori. Domeniul situat în diagrama de fază la temperaturi şi presiuni mai mari decât valoarea critică, se numeşte domeniul fluidului supercritic, parametrii la care se realizează procedeul modern al separării substantelor prin extractie supercritica.

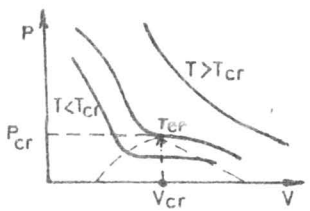


Fig.2.3.

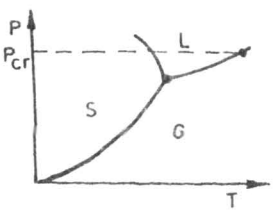


Fig.2.4

Mărimea care ilustrează în modul cel mai direct abaterea gazelor de la idealitate este factorul de compresibilitate Z:

$$Z = PV/\nu RT = Pv/RT \qquad (2.24)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

și este diferit de valoarea unitate pentru gazele reale (Fig.2.2).

2.4.2. Principiul stărilor corespondente.

Pentru a ajunge la enunțul acestui principiu foarte important din punct de vedere aplicativ, trebuie definiți parametrii reduși. Aceștia reprezintă rapoartele dintre valorile parametrilor în condiții termodinamice date și valorile acestora în starea critică:

$$X_r = X/X_c, \quad X = T,P,V \tag{2.25}$$

Substanțele care au aceleași valori ale parametrilor reduși, se află în stări corespondente și prezintă proprietăți termodinamice similare. Deși parametrii critici X_c sunt constante caracteristice substanțelor, prin valori diferite ale parametrilor X în diferite stări, pot rezulta aceleași valori pentru parametrii reduși deci și stări corespondente. Parametrii reduși sunt adimensionali. Prin împărțirea ecuațiilor de stare la parametrii critici, rezultă ecuații de stare cu parametrii reduși, valabile pentru mai multe substanțe. Pe baza lor se pot întocmi așa numitele diagrame generalizate din care se pot apoi obține proprietăți caracteristice pentru anumite substanțe.

2.4.3. Ecuția van der Waals.

J.van der Waals a obținut o ecuație cubică de stare (în V^3) prin introducerea unor corecții în ecuația de stare a gazului ideal:

$$(P + a/v^2)(v-b) = RT \tag{2.25}$$

În această ecuație, a și b sunt constante ale căror valori diferă cu natura gazului și se determină experimental. Din analiza dimensională a ecuației (2.25) rezultă că "a" se exprimă în $Pa \cdot m^6/mol^2$ iar "b" în m^3/mol sau în unități de măsură derivate. Corecția a/v^2 caracterizează interacțiunile moleculare care creează o "presiune suplimentară" în sistem în condițiile în care distanța medie dintre acestea se micșorează până la valoarea razei de acțiune moleculare. Forța de interacțiune dintre moleculele din două volume aflate la această distanță

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

este proporţională cu numărul moleculelor conţinute în aceste volume, iar fiecare din aceste numere este proporţional cu numărul moleculelor din unitatea de volum. Rezultă deci o forţă proporţională cu a/v^2. Deoarece moleculele au un volum propriu, acesta nu mai poate fi neglijat în condiţiile în care spaţiul liber intermolecular se micşorează mult prin creşterea densităţii gazului. Corecţia cu "b" a volumului molar v, corespunde unei părţi a acestuia care nu mai este disponibilă pentru mişcarea moleculelor (aşa-zisul "covolum"). Cât de bine descrie ecuaţia van der Waals comportarea gazelor, se vede şi din compararea valorii produsului PV pentru N_2 cu valoarea arătată mai înainte la 500 atm : 1,014 (PV_{vdW}) faţă de 1,390 ($PV_{g.id}$).

Raţionând invers, atunci când se îndeplinesc condiţiile pentru comportarea ideală a gazelor, de ex. $v \to \infty$, ecuaţia van der Waals, scrisă pentru ν moli de gaz în forma

$$PV(1 + \nu^2 a/PV^2)(1 - \nu b/V) = \nu RT \qquad (2.26)$$

redevine, la limită, ecuaţia de stare a gazului ideal.

Ecuaţia van der Waals este de gradul 3 în raport cu volumul. Pentru P şi T date, are 3 soluţii care pot fi reale şi distincte, reale şi egale şi o rădăcină reală iar celelalte 2 complexe. În punctul critic din diagrama P-V (Fig.2.3) se poate trasa o tangentă orizontală la izoterma critică, acest punct fiind şi punct de inflexiune. Din aceste condiţii, exprimate prin:

$$(\partial P/\partial v)_T = -RT/(v-b)^2 + 2a/v^3 = 0 \qquad (2.27)$$

$$(\partial^2 P/\partial v^2)_T = 2RT/(v-b)^3 - 6a/v^4 = 0 \qquad (2.28)$$

şi utilizarea ecuaţiei (2.25) cu parametri critici în forma

$$P_c = RT_c/(v_{cr}-b) - a/v_{cr}^2 \qquad (2.29)$$

se obţin relaţiile între parametrii critici şi constantele "a" şi "b":

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$V_{cr} = 3b; \quad T_c = 8a/27bR \quad \text{şi} \quad P_c = a/27b^2 \qquad (2.30)$$

Substituind parametrii P, V şi T în ec.(2.25) prin parametrii reduşi ($X = X_r \cdot X_c$) şi înlocuind parametrii critici cu valorile din (2.30), rezultă ecuaţia van der Waals în forma redusă:

$$(P_r + 3V_r^{-2})(3V_r - 1) = 8T_r \qquad (2.31)$$

În această ecuaţie nu mai apar constantele "a" şi "b" dependente de natura gazului. Ecuaţia obţinută astfel poate satisface, în principiu, toate gazele cu aceleaşi valori ale parametrilor reduşi, deci aflate în stări corespondente.

2.4.4. Alte ecuatii de stare pentru gaze reale.

După succesul repurtat de ecuaţia van der Waals, s-au propus alte numeroase ecuaţii de stare, complexitatea acestora crescând o dată cu perfecţionarea tehnicii de calcul. Cele mai multe dintre acestea s-au obţinut prin modificarea ecuaţiei van der Waals, introducând alte constante, fără a avea însă şi o semnificaţie fizică. Din această cauză, astfel de ecuaţii se numesc ecuatii empirice de stare. Singura ecuaţie care conferă semnificaţie fizică pentru constantele conţinute, este ecuaţia de stare cu coeficienţi viriali.

Ecuatiile de stare cu coeficienti viriali au fost obţinute de Kamerlingh Onnes prin dezvoltarea în serie de puteri a factorului de compresibilitate $Z = Pv/RT$ şi sunt exprimate printr-o serie de puteri în raport cu volumul, densitatea sau presiunea:

$$Pv/RT = 1 + B/v + C/v^2 + \ldots \qquad (2.32)$$

$$Pv/RT = 1 + B'\rho + C'\rho^2 + \ldots \qquad (2.33)$$

$$Pv/RT = 1 + B''P + C''P^2 + \ldots \qquad (2.34)$$

Ecuaţiile de stare cu coeficienţi viriali, sunt fundamentate teoretic prin metoda statistică. Coeficienţii viriali se pot calcula din date caracteristice forţelor intermoleculare. Ca exemplu se poate prezenta al doilea coeficient virial de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

interacţiune:

$$B_{12} = 2\pi N \int_0^{\infty} (e^{-\varphi(r)/kT} - 1) r^2 dr \qquad (2.35)$$

în care $\varphi(r)$ reprezintă funcţia de potenţial intermolecular (cele mai cunoscute fiind formele Lennard-Johns 6-12 şi Kihara). Fiecărui coeficient virial îi corespunde o anumită semnificaţie cinetico-moleculară: al 2-lea reprezintă abaterea datorită interacţiunilor bimoleculare, al 3-lea redă abaterile corespunzătoare interacţiunilor trimoleculare, etc.

În principiu, şi celelalte ecuaţii de stare pot fi puse sub formă virială. Ecuaţia van der Waals devine astfel:

$$Pv/RT = 1 + (b - a/RT)/v + b^2/v^2 + \ldots \qquad (2.36)$$

Tehnica modernă de calcul computerizat performant permite utilizarea comodă a acestor ecuaţii.

Vom menţiona în continuare câteva dintre cele mai utilizate ecuaţii empirice de stare.

Clausius a propus o modificare în cadrul ecuaţiei van der Waals, admiţând că presiunea internă este o funcţie de temperatură:

$$(P + a/[T(v + c)^2])(v - b) = RT \qquad (2.37)$$

Ecuatia Berthelot se obţine din ecuaţia Clausius prin neglijarea constantei c:

$$[P + a/(Tv^2)](v - b) = RT \qquad (2.38)$$

Ecuatia Dieterici are forma:

$$P = [RT/(v - b)]e^{-a/RTv} \qquad (2.39)$$

Dacă se dezvoltă această ecuaţie în serie polinomială şi se reţin numai primii 2 termeni, ecuaţia obţinută este foarte apropiată de ecuaţia van der Waals.

Ecuatia Redlich-Kwong conduce la rezultate concordante cu cele experimentale, îmbinând soluţiile de simplitate cu cele de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

precizie:

$$(P + a/[v(v+b)T^{1/2}])(v-b) = RT \qquad (2.40)$$

Ecuatia Beatie-Bridgeman este cu un număr mai mare de constante:

$$P = RTv^{-2}(1-c/vT^3)(v+B_o-bB_o/v) - A_o(1-a/v) \qquad (2.41)$$

Creşterea numărului de constante în ecuaţiile de stare empirice, duce la creşterea preciziei de calcul iar complexitatea acestuia se rezolvă prin utilizarea unor programe de calcul performante.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3. PRINCIPIUL I AL TERMODINAMICII

3.1. LEGEA CONSERVĂRII ŞI TRANSFORMĂRII ENERGIEI

Legea conservării şi transformării diverselor forme ale energiei -lege fundamentală a naturii- afirmă că în diferite procese fizice sau chimice, energia nu dispare şi nici nu apare din nimic ci trece dintr-o formă în alta.

Pe la mijlocul secolului al XIX-lea s-a stabilit experimental de către fizicienii Mayer, Joule şi Helmholtz echivalenţa dintre lucrul mecanic şi căldură care, în esenţă, atribuie unei calorii un lucru mecanic de 4,1868 J. 1 calorie reprezintă căldura necesară încălzirii a 1 g de apă de la 14,5 la 15,5 ^{o}C. Aceasta a fost mult timp utilizată ca unitate de măsură pentru energie, fiind folosită şi în prezent în anumite domenii şi mai ales în chimie.

În condiţiile în care căldura Q şi lucrul mecanic W se măsoară în aceleaşi unităţi (de ex în J), atunci:

$$Q = W \qquad (3.1)$$

Orice sistem termodinamic posedă o anumită cantitate de energie. Aceasta se compune din energia cinetică de mişcare a sistemului în ansamblul său, din energia potenţială datorată forţelor externe şi din <u>energia interna</u>. În general, termodinamica nu ia în consideraţie primele două forme ci numai energia internă U. La rândul său, aceasta cuprinde energia cinetică medie a mişcării termice a moleculelor şi energia de interacţiune dintre acestea. Uzual, termodinamica nu utilizează valoarea absolută a energiei interne ci mărimea relativă care apare în diferite procese. Prin creşterea temperaturii se măreşte energia cinetică medie a moleculelor deoarece creşte viteza acestora (vezi ec.1.10). Distanţa dintre molecule este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

funcţie de volumul V ocupat de acestea. Energia internă poate depinde deci de temperatura T şi de volumul V:

$$U = U(T,V) \tag{3.2}$$

Pentru gazul ideal, moleculele neavând volum propriu şi neinteracţionând reciproc, energia internă depinde numai de temperatură şi este un parametru univoc al sistemului.

Dacă aceleiaşi stări i-ar corespunde 2 valori U_1 şi U_2, din diferenţa $\Delta U = U_2 - U_1$, (luată sistemului fără a-i modifica starea) s-ar putea construi un perpetuum mobile de speta I, adică o maşină care ar produce lucru mecanic fără modificări în starea sistemului (deci fără a consuma energie).

Modificarea energiei interne a sistemului termodinamic nu depinde de caracterul procesului ci doar de stările iniţială şi finală. Evident, pentru un proces ciclic, variaţia variaţia energiei interne este nulă:

$$\oint dU = 0 \tag{3.3}$$

Din analiza matematică se ştie că valoarea unei integrale curbilinii pe un contur închis este nulă, nedepinzând de drumul integrării. Ecuaţia (3.3) este satisfăcută dacă U este o funcţie diferentiala totala exacta. Prin intermediul a 2 parametri aleşi dintre P,V şi T, expresiile diferenţiale ale energiei interne sunt:

$$dU(P,V) = (\partial U/\partial P)_V dP + (\partial U/\partial V)_P dV \tag{3.4}$$

$$dU(P,T) = (\partial U/\partial P)_T dP + (\partial U/\partial T)_P dT \tag{3.5}$$

$$dU(V,T) = (\partial U/\partial V)_T dV + (\partial U/\partial T)_V dT \tag{3.6}$$

3.2. LUCRUL MECANIC ŞI CĂLDURA

Transmiterea energiei între două stări termodinamice ale unui sistem se realizează pe două căi. Prima cale constă în transmiterea energiei sub formă de lucru mecanic. În general, aceasta se realizează prin modificarea volumului sistemului,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prin deplasarea acestuia în ansamblu sau prin acţiunea unor forţe (numite generalizate) care pot modifica anumiţi parametri asociaţi (coordonate generalizate). Ultima situaţie se regăseşte sub forma unui lucru de altă natură decât cea mecanică (de ex. lucru electric de polarizare sau magnetic, de magnetizare).

Al doilea procedeu constă în transmiterea energiei sub formă de căldură (schimb caloric). Căldura poate trece singură de la un corp mai cald la altul mai rece, fie prin contact direct, fie prin energie radiantă (de ex. de la Soare la Pământ).

Deşi lucrul W şi căldura au dimensiunile energiei, acestea reprezintă, în esenţă, <u>forme de transmitere a energiei</u>, fiind nenule numai în procese termodinamice (în cursul unor transformări de stare). În afara acestor procese nu au sens, nu pot fi definite. Diferenţa dintre acestea constă în aceea că reprezintă moduri diferite de transmitere a energiei. Evident, există cazuri când se pot efectua simultan.

3.2.1. <u>Lucrul mecanic</u>.

Realizat prin modificarea dimensiunilor sistemului, are o importanţă deosebită în termodinamica aplicativă şi mai ales în termotehnică. Din studiul Mecanicii se ştie că lucrul mecanic elementar este dat de produsul scalar dintre vectorul deplasare infinitezimală "$\bar{dl}$" a unui punct material şi proiecţia forţei $\bar{F}$ pe direcţia deplasării:

$$\delta W = \bar{F} \cdot \bar{dl} = F \cdot dl \cdot \cos \alpha \qquad (3.7)$$

În funcţie de caracterul procesului, semnificaţia δW este diferită. δ indică faptul că lucrul mecanic depinde de drumul urmat de proces, spre deosebire de "d" care arată că mărimea căreia i se aplică este diferenţială totală exactă.

Să examinăm lucrul mecanic efectuat de către un sistem prin modificarea volumului (Fig.3.1).

Deoarece F = PS (produsul dintre presiune şi aria suprafeţei pe care acţionează normal), lucrul mecanic elementar va fi:

$$\delta W = PS \cdot dl = P \cdot dV \qquad (3.8)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Fig.3.1.

În cadrul Mecanicii analitice, presiunea P reprezintă forța generalizată iar volumul V - coordonata generalizată.

Prin modificarea volumului între două stări V_1 și V_2, lucrul mecanic este:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P(V,T)dV \qquad (3.9)$$

Lucrul de destindere se efectuează de către sistemul considerat asupra mediului înconjurător (volumul sistemului crește). Deoarece P>0 și dV>0 la destindere, lucrul mecanic este pozitiv. În situația inversă, lucrul mecanic este negativ și este efectuat asupra sistemului.

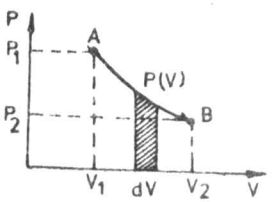


Fig.3.2.

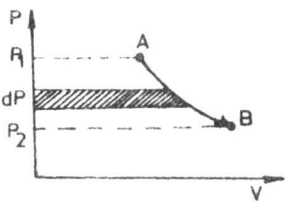


Fig.3.3

Pe lângă lucrul mecanic obișnuit, se poate defini și <u>lucrul disponibil</u> al sistemului în forma elementară:

Într-o diagramă P-V (coordonate Clapeyron), lucrul mecanic elementar este dat de aria haşurată iar W_{AB} reprezintă aria suprafeței delimitate de valorile abscisei (V_1,V_2) și de curba

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

P(V) între A și B (Fig.3.2).

$$\delta W_o = - V \cdot dP \qquad (3.10)$$

iar între două stări cu valori ale presiunii P_1 și P_2 se poate defini și forma integrală a acestuia (Fig.3.3)

$$(W_o)_{AB} = - \int_{P_1}^{P_2} V \cdot dP \qquad (3.11)$$

Lucrul disponibil reprezintă aria suprafeței delimitate de curba V(P) de la A la B și presiunile P_1 și P_2. Semnul - arată scăderea presiunii (dP<0).

Într-un proces izoterm, PV = ct. Prin diferențiere rezultă:

$$P \cdot dV + V \cdot dP = 0 \qquad (3.12)$$

și deci, $\delta W = \delta W_o$ sau:

$$W = W_o \qquad (3.13)$$

În acest caz (T=ct) lucrul disponibil este egal cu lucrul mecanic efectuat de sistem. Ecuația PV = ct definește o hiperbolă echilateră pentru care ariile delimitate de curba AB și punctele V_1 și V_2 și respectiv P_1 și P_2 sunt egale (Fig.3.2 și Fig.3.3). Pentru alte tipuri de procese, se va arăta corelația dintre W și W_o în Capitolul 4.

3.2.2. Caldura se transmite spontan între un sistem și mediul înconjurător atunci când sunt diferențe de temperatură. Acest proces are loc direct (prin contact) de la un corp mai cald la altul mai rece, sau la distanță (energie radiantă). Se consideră pozitivă căldura primită de sistem și negativă cea cedată mediului înconjurător.

Căldura elementară, dependentă de proces se poate nota cu δQ și este:

$$\delta Q = mc_s \cdot dT = \nu c \cdot dT = C \cdot dT \qquad (3.14)$$

unde

$$c_s = \delta Q / (m \cdot dT) \qquad (3.15)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

reprezintă caldura specifica (valoarea căldurii necesară pentru ca 1 kg de substanţă să-şi modifice temperatura cu 1 K) iar

$$c = \delta Q/(\nu \cdot dT) \qquad (3.16)$$

reprezintă caldura molara sau capacitatea calorica molara (căldura necesară unui mol de substanţă să-şi modifice temperatura cu 1K). C este capacitatea calorica a sistemului (căldura schimbată de sistem cu mediul pentru a-şi modifica temperatura cu 1 K):

$$C = \delta Q/dT \qquad (3.17)$$

Din (3.17) se pot observa limitele domeniului de definiţie ale capacităţii calorice: dacă $\delta Q>0$ şi $dT=0$, $C \to \infty$ iar dacă $\delta Q<0$ şi $dT=0$, $C \to -\infty$. Deci:

$$-\infty < C < \infty \qquad (3.18)$$

La gaze, deoarece pe lângă T apar şi parametrii P sau V, pentru definirea univocă a relaţiilor (3.15)-(3.17), unul dintre aceştia trebuie menţinut constant. Astfel, se vor distinge: $(c_s)_P$ şi $(c_s)_V$, c_P şi c_V şi C_P şi C_V. Deci, în cazul general, relaţiile (3.15)-(3.17) vor trebui să menţioneze această condiţie. De exemplu, (3.17) se va scrie:

$$C_X = (\delta Q/dT)_X \qquad \text{cu } X = P,V = ct \qquad (3.17)'$$

Sunt cazuri când un sistem termodinamic poate primi (ceda) căldură dacă se modifică unul din parametrii P, V, sau atunci când trece dintr-o stare de agregare în alta. Aceste călduri, raportate la variaţia unitară a parametrului considerat sau la masa de 1 kg, se numesc calduri latente ale transformarii de faza. Astfel:

$$\Lambda_P = (\delta Q/dP)_T \quad \text{şi} \quad \Lambda_V = (\delta Q/dV)_T \qquad (3.19)$$

Pentru 1 kg de substanţă sau 1 mol de gaz se pot defini calduri latente specifice şi respectiv, molare:

$$(\lambda_s)_V = (1/m)(\delta Q/dV)_T; \qquad (\lambda_s)_P = (1/m)(\delta Q/dP)_T \qquad (3.20)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\lambda_V = (1/\nu)(\delta Q/dV)_T; \quad \lambda_P = (1/\nu)(\delta Q/dP)_T \qquad (3.21)$$

Referitor la denumiri, acestea se formulează astfel: $(\lambda_s)_V$ este căldura latentă specifică de variaţie izotermă a volumului, $(\lambda_s)_P$ este căldura latentă specifică de variaţie izotermă a presiunii, λ_V este căldura molară la variaţia izotermă a vlumului iar λ_P este căldura molară la variaţia izotermă a presiunii. La trecerea dintr-o stare de agregare în alta, căldurile latente se definesc prin:

$$l = Q/m \qquad (3.22)$$

şi reprezintă căldura necesară ca 1 kg de substanţă să-şi schimbe starea de agregare la temperatură constantă.

3.3. EXPRESIA ANALITICĂ A PRINCIPIULUI I AL TERMODINAMICII

Principiul I al termodinamicii, din punct de vedere matematic, exprimă cantitativ legea conservării şi transformării energiei, aplicată unor sisteme termodinamice finite şi izolate.

Să considerăm un astfel de sistem format din 2 subsisteme A şi B (Fig.3.4).

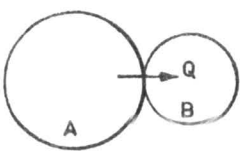


Fig.3.4.

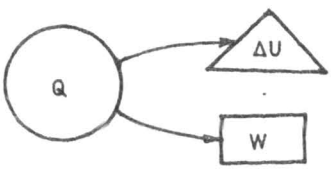


Fig.3.5.

Presupunem că A interacţionează cu B în sens caloric şi că $T_A > T_B$. Diferenţa de temperatură $T_A - T_B$, asigură transferul unei

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cantităţi de căldură de la A la B. Căldura primită de B poate duce la modificarea energiei interne ΔU sau la efectuarea de lucru mecanic W. Conform legii conservării şi transformării energiei,

$$Q = \Delta U + W \tag{3.23}$$

Forma locală a egalităţii (3.23) este:

$$\delta Q = dU + \delta W = dU + P \cdot dV \tag{3.24}$$

În relaţia de mai înainte, semnele sunt următoarele: $\delta Q>0$ dacă sistemul primeşte căldură, $dU>0$ atunci când creşte T, $\delta W>0$ dacă are loc o destindere. În caz contrar, mărimile vor fi negative. Energia internă este funcţie de stare şi variaţia sa depinde de valorile iniţială şi finală ($\Delta U = U_f - U_i$). Căldura şi lucrul mecanic depind de felul procesului sau de drum. Schema bilanţului energetic exprimat de (3.23) se poate prezenta ca în Fig.3.5. Căldura primită se transformă în lucru mecanic şi în variaţie de energie internă.

Substituind (3.6) în (3.23), rezultă:

$$\delta Q = (\partial U/\partial T)_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]dV \tag{3.25}$$

Din (3.25), pe baza (3.17)', se poate calcula căldura molară la volum constant

$$c_V = (1/\nu)(\delta Q/dT)_V = (1/\nu)(\partial U/\partial T)_V \tag{3.26}$$

sau la presiune constantă:

$$c_P = (1/\nu)[(\partial U/\partial T)_V + [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P =$$
$$= c_V + (1/\nu)A(\partial V/\partial T)_P \tag{3.27}$$

De aici:

$$c_P - c_V = (1/\nu)[(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P \tag{3.28}$$

Pentru gazul ideal, $PV = \nu RT$ şi $U = U(T)$ şi astfel rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$c_P - c_V = [0 + P](R/P) = R \qquad (3.29)$$

adică relaţia R.Mayer.

3.4. DIFERITE FORMULĂRI ALE PRINCIPIULUI I AL TERMODINAMICII

Cu timpul, au fost propuse mai multe formulări, practic echivalente, ale principiului I al termodinamicii. Vom exemplifica în continuare câteva dintre acestea.

1) Energia nu apare din nimic şi nu dispare ci se transformă dintr-o formă în alta.

2) Este imposibilă construcţia unui perpetuum mobile de speţa I, adică un dispozitiv care să producă mai multă energie decât cea consumată.

3) Energia unui sistem izolat este constantă.

4) Diferite forme de energie se pot transforma cantitativ unele în altele, fiind forme echivalente de energie.

5) Energia internă, ca funcţie de stare, este o diferenţială totală exactă. Variaţia sa este: $\Delta U = \int dU$.

6) Căldura şi lucrul mecanic (forme de transmitere a energiei de la un sistem la altul) sunt mărimi care depind de procesul termodinamic efectuat (de drumul acestuia) şi sunt egale cu variaţia energiei interne: $Q + W = \Delta U$.

3.5. ENTALPIA

Deşi despre această mărime vom discuta pe larg în cadrul funcţiilor caracteristice, pentru a stabili o analogie între relaţiile (3.26) şi (3.27), vom introduce funcţia:

$$H = U + PV \qquad (3.30)$$

numită entalpie (conţinut de căldură). Diferenţiala ei

$$dH = dU + PdV + VdP \qquad (3.31)$$

permite explicitarea dU care, introdusă în (3.24) conduce la:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta Q = dH - VdP \qquad (3.32)$$

Din (3.32), căldura molară la P = ct (dP = 0) este:

$$c_P = (1/\nu)(\delta Q/dT)_P = (1/\nu)(\partial H/\partial T)_P \qquad (3.33)$$

exprimare similară cu (3.26) pentru c_V. Există de asemenea o analogie între (3.24) şi (3.32) în sensul lucrului mecanic efectuat de sistem şi al lucrului mecanic disponibil:

$$\delta Q = dU + \delta W = dH + \delta W_D \qquad (3.34)$$

În cel de-al doilea caz, energia internă este înlocuită cu entalpia. Dacă într-un proces efectuat la U = ct, lucrul mecanic efectuat de sistem se transformă în căldură, într-un proces izoentalpic (H=ct), lucrul disponibil este convertit în căldură.

Pentru aplicaţii ulterioare, vom prezenta aici diferenţiala entalpiei în diferite perechi de variabile asociate:

$$dH = (\partial H/\partial P)_V dP + (\partial H/\partial V)_P dV \qquad (3.35)$$

$$dH = (\partial H/\partial V)_T dV + (\partial H/\partial T)_V dT \qquad (3.36)$$

$$dH = (\partial H/\partial T)_P dT + (\partial H/\partial P)_T dP \qquad (3.37)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4. TRANSFORMĂRI TERMODINAMICE SIMPLE ALE GAZULUI IDEAL

Studiul transformărilor termodinamice se bazează pe ecuaţia de stare (2.16) şi pe expresia matematică a principiului I, în formulările (3.23) sau (3.24). Corelaţia dintre parametrii termodinamici,în diferite diagrame (P-V, P-T, V-T), permite determinarea energiei interne, a lucrului mecanic şi a cantităţii de căldură în diferite transformări.

Variaţia energiei interne a corpului de lucru, valabilă pentru orice tip de transformare a gazului ideal este:

$$\Delta U = U_2 - U_1 = \nu \int_{T_1}^{T_2} c_V dT \qquad (4.1)$$

Lucrul mecanic efectuat de sistem se exprimă prin:

$$W_{12} = \int_{V_1}^{V_2} P dV \qquad (4.2)$$

iar lucrul disponibil prin:

$$(W_o)_{12} = - \int_{P_1}^{P_2} V dP \qquad (4.3)$$

Cantitatea de căldură schimbată între 2 stări este dată de:

$$Q_{12} = \nu \int_{T_1}^{T_2} c_X dT, \quad X = P,V \qquad (4.4)$$

Deşi relaţiile (4.1)-(4.4) au fost discutate în capitolul precedent, acestea se vor utiliza şi în cadrul acestui capitol. Se vor defini şi alţi 2 coeficienţi caracteristici şi anume, partea din căldura primită şi transformată în energie internă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\phi = \Delta U/Q \qquad (4.5)$$

şi partea din căldura ce trece în lucru mecanic:

$$\psi = W/Q \qquad (4.6)$$

În conformitate cu (3.3),

$$\phi + \psi = 1 \qquad (4.7)$$

Relaţia (4.7) poate fi utilizată în calculul unuia dintre coeficienţii ϕ sau ψ când se cunoaşte celălalt sau ca o verificare a valorilor obţinute.

În cazul general, 2 din cei 3 parametri P,V,T se pot modifica arbitrar. Studiul maşinilor termice arată că interes practic prezintă următoarele condiţii impuse transformărilor: volum constant (transformare izocoră); presiune constantă (transformare izobară); temperatură constantă (transformare izotermă); Q = 0 (transformare adiabatică) şi C = ct (transformare politroipă). În cursul acestor transformări, o condiţie esenţială o constituie păstrarea constantă a cantităţii de substanţă. Noi vom considera, pentru simplificare, 1 mol de gaz care efectuează transformările menţionate.

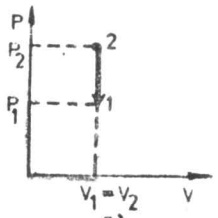
4.1. TRANSFORMAREA IZOCORĂ

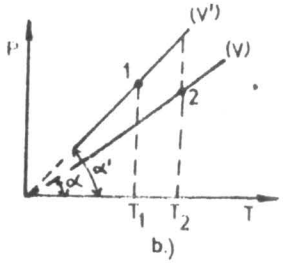
Un exemplu simplu de o astfel de transformare îl constituie un gaz ideal de volum dat care primeşte sau cedează căldură. Ecuaţia (2.13) a procesului la V = ct este:

$$P/T = R/V = ct \quad \text{sau} \quad P_2/P_1 = T_2/T_1 \qquad (4.8)$$

Prin creşterea temperaturii sistemului, creşte presiunea acestuia. În Fig.4.1. sunt trasate transformările izocore în cele 3 diagrame uzuale: P-V, P-T şi V-T.
Creşterea temperaturii de la T_1 la T_2 este consecinţa căldurii primite. În Fig.4.1.b, sunt prezentate 2 transformări izocore distincte (la V=ct şi la V'=ct) pentru a se putea compara cele

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro





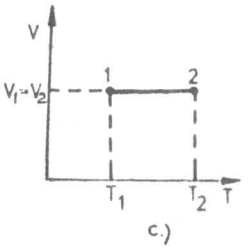


Fig.4.1.a Fig.4.1.b Fig.4.1.c

două valori ale volumelor: $tg\,\alpha < tg\,\alpha' \Rightarrow P_1/T_1 < P_1'/T_1 \Rightarrow R/V_1 < R/V_2 \Rightarrow V < V'$.

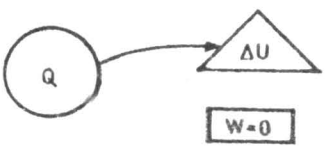
Lucrul mecanic efectuat de gaz este nul conform (4.2) iar lucrul disponibil dat de (4.3) devine:

$$(W_o)_{12} = V(P_1 - P_2) = R(T_1 - T_2) \qquad (4.9)$$

Cantitatea de căldură schimbată conduce la variaţia energiei interne a sistemului:

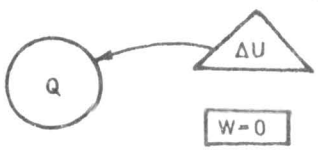
$$Q_{12} = \Delta U = \nu c_V (T_2 - T_1) \qquad (4.10)$$

Schema balanţei energetice în procesul izocor este prezentată în Fig.4.2.



a.)

Fig.4.2.a. Încălzirea gazului



b.)

Fig.4.2.b. Răcirea gazului

În acest proces:

$$\phi = 1 \quad \text{şi} \quad \psi = 0 \qquad (4.11)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

4.2. TRANSFORMAREA IZOBARĂ

Un asemenea proces se poate realiza într-un vas cilindric al cărui piston se poate deplasa fără frecare, presiunea și cantitatea gazului rămânând constante ($P_{int} = P_{ext}$ și ν = ct). Ecuația transformării este:

$$V/T = R/P = ct \quad \text{sau} \quad V_2/V_1 = T_2/T_1 \tag{4.12}$$

Diagramele posibile în cele trei perechi de parametri sunt prezentate pentru procese izobare în Fig.4.3.

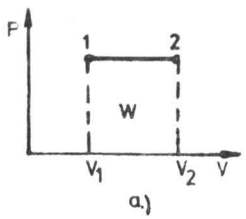


Fig.4.3.a

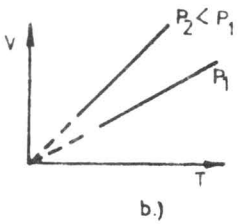


Fig.4.3.b

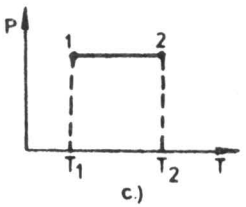


Fig.4.3.c

Variația energiei interne este dată de relația (4.10), la fel ca în transformarea izocoră, în concordanță cu remarca făcută anterior, că aceasta nu depinde de proces ci numai de stările între care se desfășoară procesul.

Lucrul mecanic efectuat de gaz este:

$$W_{12} = P(V_2 - V_1) = \nu R(T_2 - T_1) \tag{4.13}$$

Cantitatea de căldură schimbată de sistem va fi:

$$Q_{12} = \nu c_P(T_2 - T_1) \tag{4.14}$$

iar lucrul disponibil, dat de (4.3) va fi:

$$W_o = 0 \tag{4.15}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Partea din căldură care trece în energie internă este:

$$\phi = \Delta U/Q = c_V/c_P = 1/\gamma \qquad (4.16)$$

unde $\gamma = c_P/c_V$ reprezintă indicele (exponentul) adiabatic. Partea din căldură care trece în lucru mecanic este:

$$\psi = 1 - \phi = 1 - 1/\gamma \qquad (4.17)$$

În teoria cinetico-moleculară se demonstrează că, dacă o moleculă are "i" grade de libertate (i=3 pentru gazul monoatomic, i=5 pentru cel biatomic), atunci:

$$c_v = (i/2)R \quad \text{şi} \quad c_P = [(i+2)/2]R \qquad (4.18)$$

iar

$$\gamma = c_P/c_V = (i+2)/i \qquad (4.19)$$

Înlocuind γ în (4.16) şi (4.17) obţinem:

$$\phi = i/(i+2) \quad \text{şi} \quad \psi = 2/(i+2) \qquad (4.20)$$

Reprezentarea grafică pentru ϕ şi ψ în funcţie de i este dată în Fig.4.4.

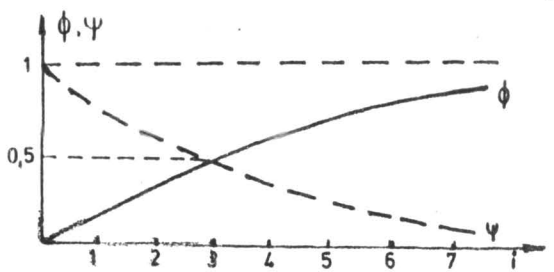
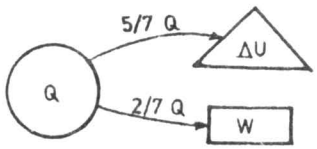


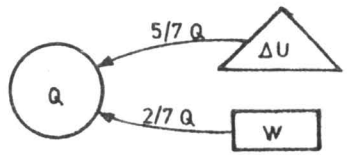
Fig.4.4

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Concluzia care se desprinde din figură este: pentru un gaz cu un număr mare de grade de libertate, partea din căldura primită care trece în energie internă este mai mare decât partea care se transformă în lucru mecanic. Pentru un gaz biatomic (i=5), schema bilanţului energetic este prezentată în Fig.4.5.



a) Destindere



b) Comprimare

Fig.4.5.a. Destindere

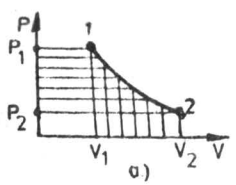
Fig.4.5.b. Comprimare

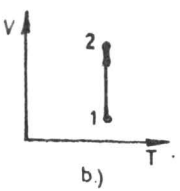
4.3. TRANSFORMAREA IZOTERMĂ

Considerând un gaz ideal într-un vas cilindric cu piston ce se poate deplasa fără frecări, într-un proces izoterm (T=ct) gazul primeşte căldură şi îşi măreşte volumul sau cedează căldură şi îşi micşorează volumul. În acest proces:

$$PV = \nu RT = ct \Rightarrow P_1V_1 = P_2V_2 \qquad (4.21)$$

Diagramele unor transformări izoterme sunt prezentate în Fig.4.6.





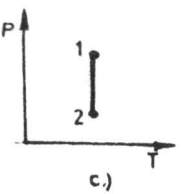


Fig.4.6.a

Fig.4.6.b.

Fig.4.6.c.

Variaţia energiei interne dată de (4.1) este nulă ($\Delta U_{12}=0$).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lucrul mecanic efectuat de sistem se poate exprima prin:

$$W_{12} = \int_1^2 PdV = \nu R \int_1^2 (dV/V) = \nu R T \ln(V_2/V_1) = P_1 V_1 \ln(P_1/P_2) \qquad (4.22)$$

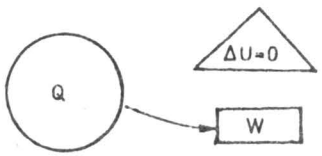
În conformitate cu (2.23), căldura primită de sistem este egală cu lucrul mecanic efectuat:

$$Q_{12} = W_{12} \qquad (4.23)$$

Schema distribuției căldurii este prezentată în Fig.4.7.

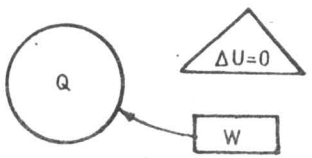
Coeficienții caracteristici transformării căldurii în energie internă, respectiv în lucru mecanic, au valorile:

$$\phi = \Delta U/Q = 0 \quad \text{și} \quad \psi = W/Q = 1 \qquad (4.24)$$



a) Destindere

Fig.4.7.a. Destindere



b.) Comprimare

Fig.4.7.b. Comprimare

4.4. TRANSFORMAREA ADIABATICĂ

Într-un proces adiabatic ($Q_{12}=0$ sau $\delta Q=0$), schimbul energetic al corpului de lucru cu mediul înconjurător se realizează numai prin lucru mecanic și variație de energie internă. Din principiul I scris în forma diferențială (3.24) rezultă pentru 1 mol de gaz ideal:

$$dU + \delta W = 0 \quad \text{sau} \quad c_V dT + PdV = 0 \qquad (4.25)$$

Ecuația de stare a gazului ideal (2.16) conduce la:

$$RdT = PdV + VdP \qquad (4.26)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Folosind şi relaţia R.Mayer ($c_p - c_v = R$), (4.25) devine:

$$[c_v(PdV + VdP)]/(c_p - c_v) + PdV = 0 \qquad (4.27)$$

sau:

$$c_v VdP + c_p PdV = 0 \qquad (4.28)$$

Împărţind (4.28) la PVc_v şi notând cu

$$\gamma = c_p/c_v \qquad (4.29)$$

exponentul adiabatic, rezultă:

$$dP/P + \gamma dV/V = 0 \qquad (4.30)$$

Integrând (4.30) se obţine ecuaţia Poisson:

$$PV^{\gamma} = ct \qquad (4.31)$$

Substituind în (4.31) presiunea P sau volumul V din ecuaţia de stare (2.16), se obţin alte două variante ale ecuaţiei Poisson:

$$TV^{\gamma-1} = ct \qquad (4.32)$$

şi

$$T^{\gamma}P^{1-\gamma} = ct \qquad (4.33)$$

Diagramele transformării adiabatice sunt reprezentate în Fig.4.8.

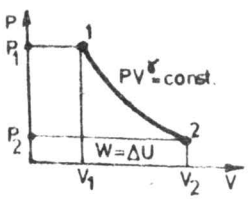


Fig.4.8.a

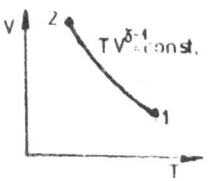


Fig.4.8.b

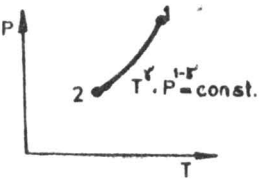


Fig.4.8.c

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Lucrul mecanic efectuat de gaz se realizează pe seama scăderii energiei interne:

$$W_{12}=-\Delta U_{12}=\nu c_V(T_1-T_2)=R/(\gamma-1)(T_1-T_2)=[1/(\gamma-1)](P_1V_1-P_2V_2) \quad (4.34)$$

Diferenţiind (4.31) şi simplificând cu $V^{\gamma-1}$ rezultă:

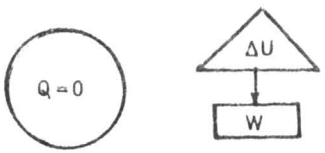
$$\gamma PdV = -VdP \quad (4.35)$$

Din (3.10), (3.11) şi (4.35), prin integrare se obţine:

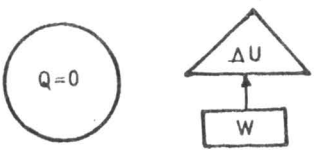
$$W_o = \gamma W \quad (4.36)$$

Relaţia obţinută se poate interpreta simplu prin intermediul Fig.4.8.a: aria suprafeţei $12P_1P_2$ este mai mare decât aria suprafeţei $12V_2V_1$, curba 1-2 fiind mai apropiată de verticală.

Distribuţia energetică în procesul adiabatic este dată în Fig.4.9.



a) Destindere



b) Comprimare

Fig.4.9.a. Destindere

Fig.4.9.b. Comprimare

4.5. TRANSFORMAREA POLITROPĂ

Cuvântul politrop provine din reunirea cuvintelor greceşti "poly"-multe şi "tropos"-căi. Procesul politrop deci, are mai multe variante de realizare. Capacitatea calorică a sistemului rămâne constantă într-un asemenea proces, alături de cantitatea de substanţă (C=ct şi ν=ct):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$C = \delta Q/\delta T = ct \quad \text{și} \quad \nu = ct \tag{4.37}$$

Substituind δQ în (3.24), se obține pentru 1 mol de gaz:

$$cdT = c_V dT + PdV \tag{4.38}$$

Înlocuind dT din (4.26) și repetând procedeul de la procesul adiabatic, se obține:

$$(c-c_p)/(c-c_V)(dV/V) + dP/P = 0 \tag{4.39}$$

Raportul:

$$n = (c-c_p)/(c-c_V) \tag{4.40}$$

este indicele (exponentul) politrop. Integrând (4.39), rezultă:

$$PV^n = ct \tag{4.41}$$

$$TV^{n-1} = ct \tag{4.42}$$

$$T^n P^{1-n} = ct \tag{4.43}$$

Relațiile (4.41)-(4.43) sunt similare relațiilor (4.31)-(4.33), obținute pentru procesele adiabatice.

Substituind c_p din (4.29) în (4.40), rezultă capacitatea calorică molară pentru procesul politrop:

$$c = [(n-\gamma)/(n-1)]c_V \tag{4.44}$$

După cum se poate observa din această relație, capacitatea calorică poate fi pozitivă sau negativă, în funcție de n. Dependența sa de n este prezentată în Fig.4.10.
Din figură se poate observa că, între un proces izoterm (n=1) și unul adiabatic ($n=\gamma$), căldura și variația energiei interne au semne contrare.

Transformarea politropă le include și pe celelalte transformări simple ale gazului ideal, după valorile particulare ale lui n (Tabelul 4.1).

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

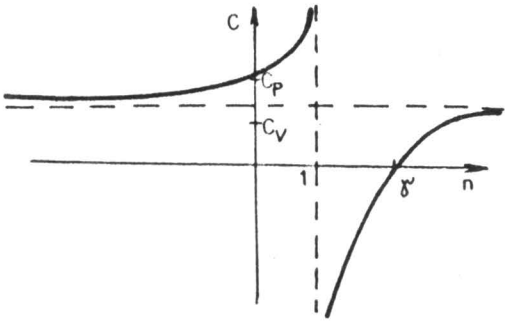


Fig.4.10.

Tabelul 4.1. Transformările termodinamice simple ale gazului ideal, caracterizate prin valori particulare ale exponentului politropic, capacităţii calorice şi raporturilor de conversie a căldurii în lucru mecanic şi energie internă.

Procesul	n	C	ϕ	ψ
izocor	$\pm\infty$	C_V	1	0
izobar	0	C_P	$1/\gamma$	$(\gamma-1)/\gamma$
izoterm	1	$\pm\infty$	0	1
adiabatic	γ	0	-	-
politrop	n	$(n-\gamma)/(n-1)C_V$	$(n-1)/(n-\gamma)$	$(1-\gamma)/(n-\gamma)$

În Tabelul 4.2 sunt prezentate expresiile particulare ale

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

principalelor mărimi termodinamice care caracterizează transformările simple ale gazului ideal.

Tabelul 4.2. Principalele mărimi caracteristice transformărilor simple ale gazului ideal

Im.c. tr.	izocoră	izobară	izotermă	adiabatică	politropă
f(PVT)	$\frac{P_2}{P_1}=\frac{T_2}{T_1}$	$\frac{V_2}{V_1}=\frac{T_2}{T_1}$	$P_1V_1=P_2V_2$	$P_1V_1^{\gamma}=P_2V_2^{\gamma}$	$P_1V_1^{n}=P_2V_2^{n}$
Q_{12}	$C_V(T_2-T_1)$	$C_P(T_2-T_1)$	$P_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	0	$C(T_2-T_1)$
W_{12}	0	$P(V_2-V_1)$	$P_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{P_1V_1-P_2V_2}{\gamma-1}$	$\frac{P_1V_1-P_2V_2}{n-1}$
$(W_o)_{12}$	$V(P_1-P_2)$	0	$P_1V_1\ln\frac{V_2}{V_1}$	$\frac{\gamma(P_1-P_2V_2)}{\gamma-1}$	$\frac{n(P_1-P_2V_2)}{n-1}$
ΔU_{12}	$C_V(T_2-T_1)$	$C_V(T_2-T_1)$	0	$C_V(T_2-T_1)$	$C_V(T_2-T_1)$
ΔH_{12}	$C_P(T_2-T_1)$	$C_P(T_2-T_1)$	0	$C_P(T_2-T_1)$	$C_P(T_2-T_1)$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5. PRINCIPIUL II AL TERMODINAMICII

5.1. FORMULĂRI

Principiul II al Termodinamicii stabileşte direcţia şi condiţiile în care se desfăşoară procesele spontane. Ca şi principiul I, acesta a fost introdus pe baze experimentale. După cum s-a arătat anterior, principiul I caracterizează procesele în care au loc transformări ale energiei din punct de vedere cantitativ şi stabileşte echivalenţa diferitelor forme de energie, precum şi raportul dintre variaţia energiei interne, lucrul mecanic şi cantitatea de căldură schimbate de corpul de lucru cu mediul exterior. Orice proces care nu contrazice legea conservării energiei este principial posibil, însă nu toate procesele se şi realizează efectiv. Căldura, de exemplu, nu trece spontan de la un corp cu o temperatură dată la un corp cu o temperatură mai mare, ci invers. Procesul spontan încetează la atingerea echilibrului termic. Experienţa arată că transformarea căldurii în lucru mecanic în maşinile termice, se realizează numai atunci când căldura trece de la un corp cald la altul rece. Nu întreaga cantitate de căldură primită se poate transforma în lucru mecanic. Maşina care ar transforma integral căldura în lucru mecanic s-ar numi perpetuum mobile de speta II.

Prima formulare a principiului II se găseşte în lucrările inginerului francez Sadi Carnot din perioada 1824-1826 care a indicat posibilitatea transformării căldurii în lucru mecanic numai în prezenţa a 2 surse de căldură cu temperaturile $T_1 > T_2$: sursa caldă şi, respectiv, sursa rece.

Mai târziu, R. Clausius (1850) şi W. Thomson (Lordul Kelvin) în 1851, au formulat principiul II al Termodinamicii astfel:

- Căldura nu poate trece spontan de la un corp cu o temperatură dată la altul cu o temperatură mai ridicată;
- Nu toată căldura primită de la sursa caldă trece în lucru

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

mecanic, ci numai o anumită parte, restul transferându-se sursei reci. Aceasta este echivalentă cu faptul că, o maşină termică nu poate produce lucru mecanic dacă dispune de un singur izvor de căldură (adică într-o transformare monotermă).

Au fost date mai multe formulări echivalente ale acestui principiu. Asupra unora vom reveni.

În diagrama P-V s-a definit lucrul mecanic (3.9) produs între 2 stări oarecare A şi B. Pentru un proces ciclic, corelarea căldurii şi lucrului mecanic este prezentată schematic în Fig. 5.1.

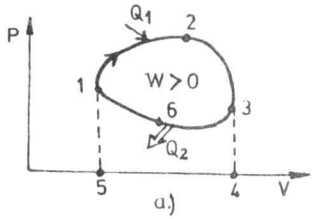


Fig.5.1.a.

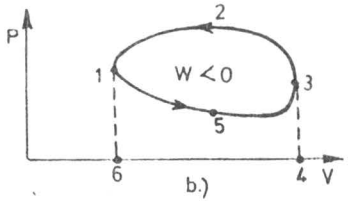


Fig.5.1.b.

În Fig.5.1.a. ciclul este efectuat în sens termodinamic direct (sensul orar) şi lucrul mecanic efectuat de sistem este pozitiv. Legea conservării energiei se poate scrie în forma:

$$W = Q_1 - Q_2 \qquad (5.1)$$

Această egalitate arată că o parte din căldura primită Q_1 primită de la sursa caldă trece în lucrul mecanic $W > 0$ iar restul (Q_2) este cedată sursei reci (vezi şi Fig.5.2).
Menţionăm că semnele căldurilor Q_1 şi Q_2 se operează matematic astfel încât $Q_1 > 0$ şi $-Q_2 < 0$. Gradul de transformare a căldurii în lucru mecanic într-un ciclu este definit prin randamentul termic

$$\eta = W/Q_1 = (Q_1-Q_2)/Q_1 = 1 - Q_2/Q_1 \qquad (5.2)$$

care arată ce proporţie din căldura primită se transformă în lucru mecanic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

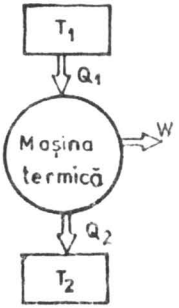


Fig.5.2.

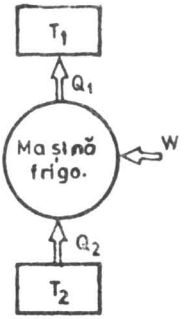


Fig.5.3.

În procesul ciclic parcurs în sens termodinamic invers (sensul trigonometric), corelarea dintre lucrul mecanic și călduri este prezentată schematic în Fig.5.1.b. și Fig.5.3. Conservarea energiei se poate scrie în forma:

$$W + Q_2 = Q_1 \quad (5.3)$$

Efectuând lucru mecanic din exteriorul sistemului, căldura preluată de la sursa rece este transferată sursei calde. Dispozitivul tehnic ce funcționează în acest sens poate fi exemplificat prin frigider. Gradul de eficiență este exprimat prin coeficientul mașinii frigorifice:

$$\varepsilon = Q_2/W = Q_2/(Q_1 - Q_2) \quad (5.4)$$

5.2. CICLUL CARNOT

În 1824, S.Carnot a examinat un ciclu termodinamic reversibil format din 2 izoterme (1-2 și 3-4) și din 2 adiabate (2-3 și 4-1). Sursele caldă și rece au temperaturile T_1 și respectiv T_2, corpul de lucru fiind un gaz ideal. Căldura primită este:

$$Q_1 = W_{12} = \int^2 PdV = \nu RT_1 \int^2 dV/V = \nu RT_1 \ln(V_2/V_1) \quad (5.5)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

iar cea cedată, în modul este:

$$/Q_2/ = /W_{34}/ = \int_4^3 PdV = \nu RT_2 \ln(V_3/V_4) \qquad (5.6)$$

În acest caz, randamentul termic exprimat prin (5.2) devine:

$$\eta = 1 - [T_2 \ln(V_3/V_4)]/[T_1 \ln(V_2/V_1)] \qquad (5.7)$$

Ciclul Carnot este prezenta în Fig.5.4.

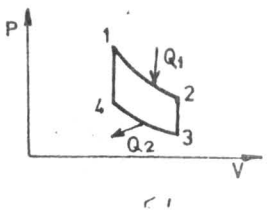


Fig.5.4.

Folosind ecuaţia adiabatei (2.28) pentru transformările 2-3 şi 4-1, rezultă:

$$\begin{aligned} T_1 V_2^{\gamma-1} &= T_2 V_3^{\gamma-1} \\ T_1 V_1^{\gamma-1} &= T_2 V_4^{\gamma-1} \end{aligned} \qquad (5.8)$$

Prin împărţirea relaţiilor obţinute şi simplificare, rezultă:

$$V_2/V_1 = V_3/V_4 \qquad (5.9)$$

Substituind (5.9) în (5.7) se obţine:

$$\eta = 1 - T_2/T_1 \qquad (5.10)$$

Din (5.10) se pot formula concluzii ca:

a) Randamentul termic al ciclului Carnot depinde de temperaturile absolute ale sursei calde şi sursei reci, crescând

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

cu creşterea temperaturii sursei calde sau cu scăderea temperaturii sursei reci. Astfel, efectuând derivatele $\partial\eta/\partial T_2 = 1/T_1$ şi $\partial\eta/\partial T_1 = T_2/T_1^2$, raportul acestora, r, este:

$$r = T_2/T_1 < 1 \qquad (5.11)$$

şi arată faptul că, randamentul ciclului Carnot creşte mai repede cu modificarea temperaturii sursei reci decât cu aceea a sursei calde.

b) Randamentul ciclului Carnot este o mărime subunitară. Acesta ar deveni unitar numai dacă $T_2 = 0$ sau $T_1 = \infty$, ceea ce este practic imposibil. De aici rezultă netransformarea integrală a căldurii primite în lucru mecanic, o parte fiind transferată sursei reci.

c) Randamentul ciclului Carnot este nul pentru $T_1 = T_2$. Deci, nu se poate transforma căldura în lucru mecanic dacă cele 2 surse au aceeaşi temperatură, aflându-se în echilibru termic.

d) Randamentul nu depinde de proprietăţile fizice ale corpului de lucru şi nici de modul cum este construită maşina termică. Practic, temperatura T_2 este cea a mediului înconjurător şi în acest caz randamentul depinde de T_1.

Pentru ciclul Carnot, parcurs în sens termodinamic invers, eficienţa acestuia exprimată prin (5.4) va fi:

$$\varepsilon = T_2/(T_1-T_2) \qquad (5.12)$$

5.3. FORMULAREA MATEMATICĂ A PRINCIPIULUI II AL TERMODINAMICII

Combinând (5.2) cu (5.10) pentru ciclul Carnot reversibil se obţine:

$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - T_2/T_1 \qquad (5.13)$$

sau:

$$Q_1/T_1 = Q_2/T_2 \qquad (5.14)$$

Ţinând seama de faptul că $Q_2 < 0$, relaţia (5.14) se scrie în general:

$$\Sigma(Q_i/T_i) = 0 \qquad (5.15)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Raportul Q/T se numeşte caldura redusa. Din (5.15) rezultă că într-un ciclu Carnot reversibil, suma algebrică a căldurilor reduse este nulă. Se poate arăta că egalitatea (5.15) este valabilă pentru orice ciclu reversibil. În acest scop se poate examina ciclul ABCDA din Fig.5.5.

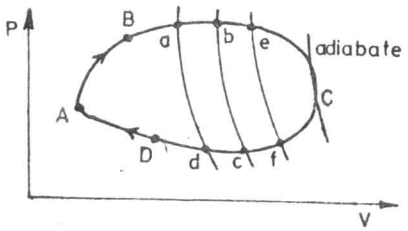


Fig.5.5

În cadrul acestuia se pot trasa foarte multe adiabate care împart ciclul iniţial într-o infinitate de cicluri elementare abcd, befc,.... Fiecare ciclu elementar conţine 2 adiabate şi 2 segmente ale ciclului dat care sunt foarte mici, încât pot fi aproximate cu 2 izoterme. Astfel, aceste cicluri elementare pot fi considerate cicluri Carnot iar suma acestora este echivalentă cu ciclul ABCDA. Pentru fiecare ciclu elementar este valabilă egalitatea (5.15). Însumând după toate ciclurile elementare se obţine:

$$\sum (\delta Q_i / T_i) = 0 \qquad (5.16)$$

Pentru un număr infinit de cicluri elementare, suma trece în integrală:

$$\oint (\delta Q/T) = 0 \qquad (5.17)$$

integrala efectuîndu-se pe conturul ABCDA. Dacă o integrală pe un contur închis este nulă, mărimea de integrat este o diferenţială totală exactă iar din punct de vedere termodinamic este o funcţie de stare. Această mărime a fost notată de către Clausius cu S (1834). Diferenţiala acesteia este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dS = \delta Q/T \qquad (5.18)$$

Mărimea S se numeşte <u>entropie</u> (en tropos: într-o singură direcţie). Combinând (5.18) cu (3.24), se obţine <u>ecuaţia fundamentală a termodinamicii</u> care corelează principiile I şi II:

$$TdS = dU + \delta W = dU + PdV \qquad (5.19)$$

5.4. PROCESE IREVERSIBILE

În capitolul VI se va arăta că randamentul proceselor ireversibile este mai mic decât al proceselor reversibile:

$$\eta_{irev} = 1 - Q_2/Q_1 < \eta_{rev} = 1 - T_2/T_1 \qquad (5.20)$$

De aici rezultă :

$$Q_1/T_1 + Q_2/T_2 < 0$$

sau:

$$\oint(\delta Q/T) < 0 \qquad (5.21)$$

Prin combinarea (5.17) cu (5.21) rezultă:

$$\oint(\delta Q/T) \leq 0 \qquad (5.22)$$

Dacă se consideră ciclul din Fig.5.6. în care transformarea 1-a-2 este ireversibilă iar 2-b-1 este o transformare reversibilă, din (5.22) se obţine:

$$\oint(\delta Q/T) = \int_{1a}^{2}(\delta Q/T) + \int_{2b}^{1}(\delta Q/T) = \int_{1a}^{2}(\delta Q/T) + \int_{2b}^{1} dS - \int_{1a}^{2}(\delta Q/T) + \Delta S \leq 0$$

sau:

$$S_2 - S_1 \geq \int_{}^{2}(\delta Q/T) \qquad (5.24)$$

În formă diferenţială, (5.24) se scrie:

$$dS \geq \delta Q/T \qquad (5.25)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Semnul = se referă la procese reversibile iar semnul > la cele ireversibile.

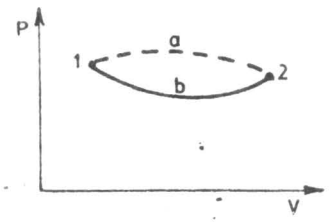


Fig.5.6.

Caracterul de diferențială exactă al raportului $\delta Q/T$ se poate justifica pe modelul gazului ideal, pornind de la forma următoare a principiului I:

$$\delta Q = C_V dT + PdV \qquad (5.26)$$

Dacă se multiplică (5.26) cu funcția $\mu(T,V)$, se obține:

$$\mu\delta Q = \mu C_V dT + \mu P dV \qquad (5.27)$$

Dacă (5.27) este diferențială totală exactă și C_V = ct, atunci:

$$[\partial(\mu C_V)/\partial V]_T = [\partial(\mu P)/\partial T]_V = [\partial(\mu\nu RT/V)/\partial T]_V \qquad (5.28)$$

sau:

$$C_V(\partial\mu/\partial V)_T = \mu\nu R/V + (\nu RT/V)(\partial\mu/\partial T)_V \qquad (5.29)$$

Considerând:

$$\mu(T,V) = \mu_1(T)\mu_2(V) \qquad (5.30)$$

și substituind (5.30) în (5.29), după separarea variabilelor rezultă:

$$(C_V V/\nu R\mu_2)(d\mu_2/dV) = 1 + (T/\mu_1)(d\mu_1/dT) = ct \qquad (5.31)$$

Alegând constanta de separare a variabilelor nulă, se obține:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$d\mu_2/\mu_2 = d\mu_1/\mu_1 + dT/T = 0 \qquad (5.32)$$

care conduce prin integrare la:

$$\mu_1 T = a \text{ și } \mu_2 = 1/a, \text{ de unde: } \mu = \mu_1\mu_2 = 1/T \qquad (5.33)$$

Rezultă că factorul integrant al cantității elementare de căldură este inversul temperaturii absolute, justificându-se (5.18).

5.5. PRINCIPIUL INACCESIBILITĂȚII ADIABATICE (AL LUI CARATHÉODORY)

Din $\oint (\delta Q/T) = 0$ rezultă că entropia este o funcție univocă de stare. Dacă nu ar fi astfel ar însemna că 2 adiabate diferite S_1 și S_2 s-ar intersecta și deci ar fi posibil să se realizeze un ciclu format din izoterma 1-2 și adiabatele 2-3 și 3-1 (Fig.5.7).

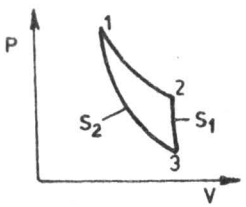


Fig.5.7.

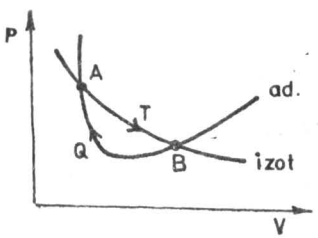


Fig.5.8.

Pe izotermă se primește căldura $Q > 0$. Conform principiului I, sistemul efectuează lucrul mecanic pozitiv, $W = Q > 0$, fiind deci posibilă construcția unui motor care să producă lucru mecanic cu o singură sursă de căldură (perpetuum mobile II). Falsitatea concluziei rezultă din considerarea intersecției a 2 adiabate, intersecție imposibilă. De aici rezultă că entropia este o funcție univocă de stare.

Dacă un motor termic efectuează o transformare ciclică,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

rămânând în contact permanent cu un termostat (T=ct), atunci:

$$W = Q = \oint \delta Q = T \oint dS = T(S_2 - S_1) = 0 \qquad (5.34)$$

Deoarece $S_2 = S_3$ şi $S_3 = S_1$, rezultă că $W = 0$ şi deci aria ciclului considerat este nulă. De aici rezultă că starea 3 nu poate exista la intersecţia a 2 adiabate.

Se demonstrează de asemenea că 2 stări diferite aparţinând aceleiaşi izoterme nu pot fi atinse succesiv printr-o transformare adiabatică, adică o izotermă şi o adiabată nu se pot intersecta decât o singură dată. Pentru a justifica această afirmaţie, să considerăm prin absurd că o izotermă şi o adiabată se intersectează de 2 ori, în punctele A şi B (Fig.5.8). Rezultă posibilitatea unei transformări ciclice ATBQA cu aria suprafeţei nenulă, deci cu conversia căldurii primite pe izotermă în lucru mecanic nenul pe ansamblul ciclului:

$$W_{ciclu} = A_{ciclu} \neq 0 \qquad (5.35)$$

Dar A şi B aparţin concomitent izotermei şi adiabatei, de unde:

$$S_A = S_B \quad şi \quad \Delta U_{ciclu} = \nu c_v \Delta T_{AB} = 0 \qquad (5.36)$$

Conform principiului II rezultă:

$$W_{ciclu} + \Delta U_{ciclu} = T\Delta S_{ciclu} = 0 \qquad (5.37)$$

Rezultatul obţinut, $W_{ciclu} = 0$, contrazice (5.35), deci premiza de la care s-a plecat (construirea unui ciclu termodinamic dintr-o izotermă şi dintr-o adiabată) este falsă.

Pornind de la exemplele date, se poate formula principiul II ca principiul inaccesibilităţii adiabatice (al lui Caratheodory): în vecinătatea unei stări date, există stări ale unui sistem omogen termic ce nu pot fi atinse pe cale adiabatică.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

5.6. ENTROPIA GAZULUI IDEAL

În cadrul proceselor reversibile, variația entropiei este dată de modificarea a 2 parametri. Din ecuația fundamentală (5.19), rezultă:

$$TdS = C_V dT + PdV = C_V dT + (\nu RT/V)dV \qquad (5.38)$$

De aici:

$$dS = C_V(dT/T) + \nu R(dV/V) \qquad (5.39)$$

Prin integrare se obține:

$$S_2 - S_1 = C_V \ln(T_2/T_1) + \nu R \ln(V_2/V_1) \qquad (5.40)$$

Înlocuind V_2/V_1 în funcție de T_2/T_1 și P_2/P_1 și $R = c_P - c_V$, se obține pentru variația entropiei molare:

$$s_2 - s_1 = c_P \ln(T_2/T_1) - R \ln(P_2/P_1) \qquad (5.41)$$

Pentru a înlocui variabilele T-V cu P-V, se substituie $T_2/T_1 = (P_2/P_1)(V_2/V_1)$ în (5.40):

$$s_2 - s_1 = c_V \ln(P_2/P_1) + c_P \ln(V_2/V_1) \qquad (5.42)$$

Dacă un gaz ideal se destinde în vid, entropia acestuia crește. Deși procesul este adiabatic ($\delta Q = 0$), din (5.25) rezultă $dS \geq 0$. Să presupunem că un gaz ideal ocupă inițial volumul V_1 al unei incinte, izolată adiabatic ($dT = 0$). Dacă se îndepărtează pistonul care separă incinta considerată de o alta, vidată, gazul va ocupa un volum V_2. În conformitate cu (5.40):

$$s_2 - s_1 = R \ln(V_2/V_1) > 0 \qquad (5.43)$$

În cazul considerat, entropia crește datorită scăderii densității gazului, adică prin difuzia acestuia. Generalizând, se poate afirma că entropia crește în toate procesele ireversibile. Stările mai stabile se obțin prin creșterea entropiei, stărilor de echilibru corespunzându-le valoarea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

maximă a entropiei.

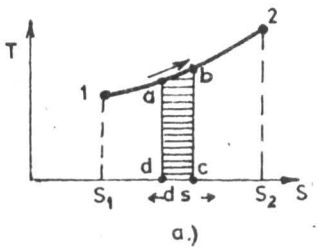
Pe baza fizicii statistice, fizicianul austriac L. Boltzman a obţinut egalitatea:

$$S = k \ln\Omega + ct \qquad (5.44)$$

unde: S este entropia sistemului, k reprezintă constanta lui Boltzman iar Ω este probabilitatea termodinamică de realizare a unei stări a sistemului gazos considerat.

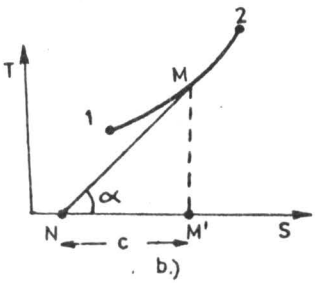
5.7. TRANSFORMĂRI TERMODINAMICE ÎN DIAGRAME T-S

Diagramele T-S permit o mai bună înţelegere a proceselor termice. În aceste diagrame, pe ordonată se consideră temperatura T iar pe abscisă entropia S. Un proces termodinamic reversibil din starea 1 în starea 2 este reprezentat printr-o curbă (Fig. 5.9).



a.)

Fig. 5.9. a.



b.)

Fig. 5.9. b.

Aria abcd este egală cu TdS = δQ, adică reprezintă căldura elementară schimbată de sistem. Pe curba 1-2 se obţine:

$$Q_{12} = \int_1^2 TdS \qquad (5.45)$$

Dacă în diagrama "mecanică" P-V, aria de sub curba unei transformări reprezintă lucrul mecanic efectuat, în diagrama T-S corespunzătoare, aria de sub curba transformării reprezintă căldura schimbată de sistem cu mediul înconjurător. Din acest motiv, această diagramă se numeşte diagrama termica. În această reprezentare, se poate evidenţia capacitatea calorică a

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

procesului reversibil în fiecare punct al acestuia. Din Fig.5.9.b. se observă că:

$$tg\ \alpha = dT/dS = MM'/M'N = T/M'N \qquad (5.46)$$

şi deci:

$$M'N = T(dS/dT) = \delta Q/dT = C \qquad (5.47)$$

În acest mod, tangenta la curba unei transformări termodinamice, caracterizează tipul acesteia (Fig.5.10). Dacă prin punctul A se duc 2 perpendiculare, diagrama se împarte în 4. În domeniile I şi III unde C > 0, căldura şi temperatura au acelaşi semn, căldura primită ducând la creşterea temperaturii. În domeniile II şi IV, C < 0 şi căldura are semn contrar temperaturii, astfel încât, un sistem care primeşte căldură îşi poate micşora temperatura (prin intermediul energiei interne/lucrului mecanic)

Un ciclu termodinamic trasat în diagrama T-S face posibilă înţelegerea transformărilor implicând schimb de căldură şi de lucru mecanic. Astfel, căldura primită pe ciclul din Fig.5.11 este egală cu aria suprafeţei 1a2431 iar cea cedată este dată de aria suprafeţei 2b1342.

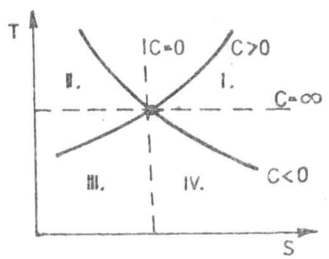


Fig.5.10.

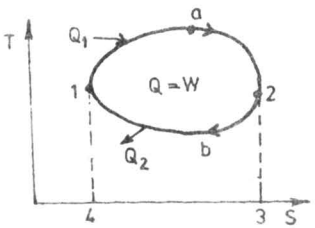


Fig.5.11.

Lucrul mecanic, egal cu diferenţa dintre căldura primită şi cea cedată, este dat de aria suprafeţei 1a2b1.

5.8.1. Transformarea izoterma

Un proces izoterm (T = ct) se reprezintă în diagrama T-S printr-o dreaptă (Fig.5.12).

Deoarece $T_1 = T_2$, din (5.47) rezultă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$s_2 - s_1 = R \ln (V_2/V_1) = R \ln (P_1/P_2) \qquad (5.48)$$

În cursul procesului 1-2, entropia crește, gazul primind căldură și efectuând lucru mecanic egal cu căldura primită. Procesul 2-1 este invers, Q și W schimbându-și semnul.

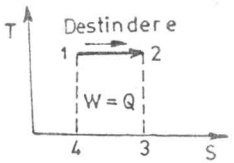


Fig.5.12.

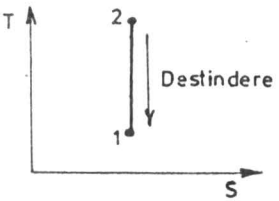


Fig.5.13.

5.8.2. Transformarea adiabatica.

În acest caz, Q = 0, $\delta Q = 0$ și dS = 0 (S = ct). Un asemenea proces este reprezentat în diagrama T-S printr-o dreaptă (Fig.5.13). Deoarece $S_1 = S_2 = ct$, procesele adiabatice se mai numesc și procese izoentropice. La comprimare, temperatura crește iar la destindere, temperatura scade.

Din (5.42) rezultă:

$$c_V \ln(P_2/P_1) + c_P \ln(V_2/V_1) = 0 \qquad (5.49)$$

Împărțind cu c_V și utilizând notația cunoscută $\gamma = c_P/c_V$

$$\ln [(P_2/P_1)(V_2/V_1)^{\gamma}] = 0 \qquad (5.50)$$

sau:

$$P_1 V_1^{\gamma} = P_2 V_2^{\gamma} = ct \qquad (5.51)$$

adică ecuația adiabatei în coordonate P-V.

5.8.3. Transformarea izocora.

Din (5.37) cu condiția V = ct, rezultă:

$$s_2 - s_1 = c_V \ln(T_2/T_1) \qquad (5.52)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tangenta la curbă (Fig.5.9) defineşte capacitatea calorică la volum ct., C_V. Aria suprafeţei 1234 (Fig.5.14) reprezintă căldura primită în cursul procesului 1-2 care duce la creşterea energiei interne a sistemului:

$$Q_{12} = \Delta U_{12} = U_2 - U_1 \qquad (5.53)$$

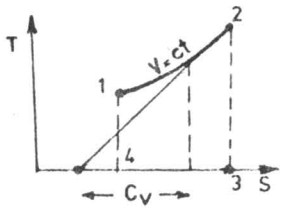


Fig.5.14.

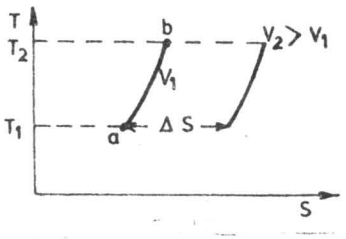


Fig.5.15.

În diagrama T-S, diferitelor izocore le corespund curbe echidistante (Fig.5.15). La T = ct, (5.40) conduce la:

$$\Delta s_{ac} = s_2 - s_1 = R\ln(V_2/V_1) \qquad (5.54)$$

distanţa dintre 2 izocore depinzând de raportul volumelor la care se realizează acestea.

Pe curba transformării izocore la V_1=ct, punctele a şi b sunt distanţate cu:

$$\Delta s_{ab} = c_V \ln(T_2/T_1) \qquad (5.55)$$

5.8.4. Transformarea izobara.

Într-un proces izobar, din (5.39) rezultă:

$$s_2 - s_1 = c_p \ln(T_2/T_1) \qquad (5.56)$$

c_p este dat de tangenta la curba P = ct (Fig.5.16).
Aria suprafeţei 1234 din diagramă reprezintă căldura primită în procesul izobar şi este egală cu variaţia entalpiei:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$Q_p = \Delta H_{12} \qquad (5.57)$$

Distanţa dintre 2 izobare, la aceeaşi temperatură, este egală cu:

$$\Delta s_{ab} = R \ln (P_2/P_1) \qquad (5.58)$$

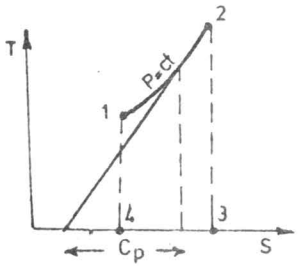


Fig.5.16.

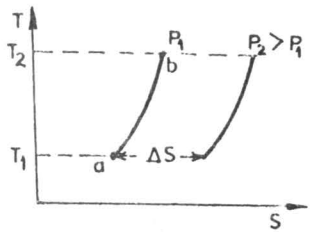


Fig.5.17.

iar pe parcursul unei izobare distanţa dintre 2 puncte cu temperaturi diferite este:

$$\Delta s_{ac} = c_p \ln (T_2/T_1) \qquad (5.59)$$

Deoarece $c_p > c_v$, izobara în diagrama T-S este mai înclinată decât izocora (panta curbei mai mare).

5.8.5. Transformarea politropa.

După cum s-a arătat mai înainte, un proces politrop este redat de ecuaţia $PV^n = ct$ cu capacitatea calorică $C = [(n-\gamma)/(n-1)]C_v$. În acest caz:

$$dS = \delta Q/T = C(dT/T) = [(n-\gamma)/(n-1)]C_v(dT/T) \qquad (5.60)$$

şi deci:

$$S_2 - S_1 = [(n-\gamma)/(n-1)]C_v \ln(T_2/T_1) \qquad (5.61)$$

Diverse transformări politrope sunt reprezentate în Fig.5.18 în funcţie de indicele politropei n.

5.8. CICLUL CARNOT ÎN DIAGRAMA T-S

Ciclul Carnot fiind format din 2 izoterme şi 2 adiabate, iar acestea fiind drepte în diagrama T-S, acest ciclu va avea

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

prin urmare formă dreptunghiulară (dreptunghiul 1234/Fig.5.19). Căldura primită va fi egală cu aria suprafeţei $12S_2S_1$:

$$Q_{12} = T_1(S_2 - S_1) \tag{5.62}$$

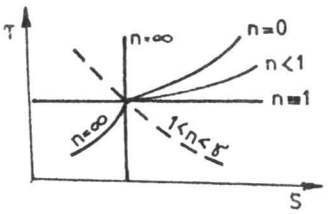
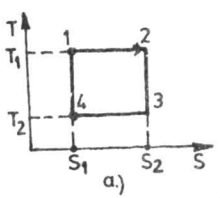


Fig.5.18.

iar căldura cedată corespunde ariei suprafeţei $34S_1S_2$3:

$$Q_{34} = T_2(S_1 - S_2) \tag{5.63}$$



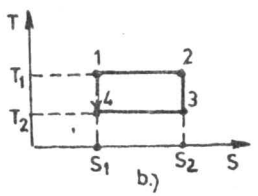


Fig.5.19.a.

Fig.5.19.b.

5.9. TEMPERATURA CA MEDIE INTEGRALĂ

În diagrama din Fig.5.20 se observă faptul că, pentru un ciclu reversibil, 1a2b1, căldura primită pe 1-a-2 şi căldura cedată pe 2-b-1 se produc la temperaturi variabile. Pentru simplificarea studiilor, se introduce temperatura medie integrala

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Să examinăm procesul 1-2 din diagrama T-S din Fig.5.21., în care este primită de sistem căldura Q_1. Prin temperatura medie integrală în procesul 1-2, se înţelege temperatura pentru care aria 12ba1 este egală cu aria cdbac:

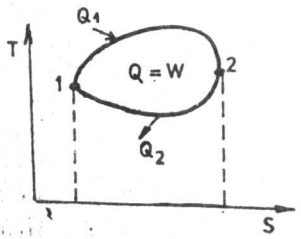


Fig.5.20.

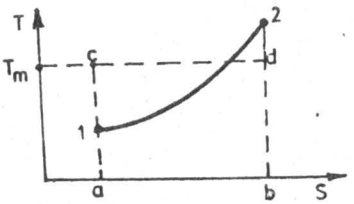


Fig.5.21

$$\bar{T} = (\text{aria cdbac})/ab = (\text{aria 12ba1})/ab = (\int TdS)/\Delta S = Q/\Delta S \quad (5.64)$$

Temperatura medie integrală a unui gaz, pentru orice proces, este egală cu raportul dintre căldura schimbată şi variaţia corespunzătoare a entropiei. Pentru procesele politrope:

$$Q_{12} = C(T_2-T_1) = [(n-\gamma)/(n-1)]C_V(T_2-T_1) \quad (5.65)$$

$$\Delta S_{12} = \int_1^2 (\delta Q/T) = [(n-\gamma)/(n-1)]C_V \ln(T_2/T_1) \quad (5.66)$$

Temperatura medie integrală devine:

$$\bar{T} = (T_2-T_1)/\ln(T_2/T_1) \quad (5.67)$$

Din (5.67) rezultă că temperatura medie integrală pentru orice proces politrop depinde numai de temperaturile iniţială şi finală. Pentru politropele AB_1, AB_2 şi AB_3 din Fig.5.22 care se desfăşoară între temperaturile T_1 şi T_2, temperatura medie integrală este aceeaşi.

Prin intermediul temperaturii medii integrale se poate

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

exprima şi randamentul unui ciclu termodinamic oarecare. În Fig.5.23 este reprezentat un ciclu arbitrar 12341 în care comprimarea (temperatura creşte) şi destinderea se produc adiabatic. În transformările 2-3 şi respectiv 4-1, căldurile primită şi cedată sunt egale cu:

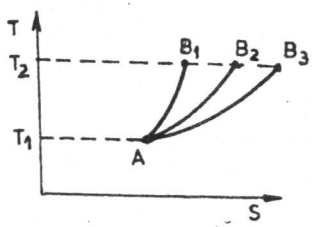


Fig.5.22.

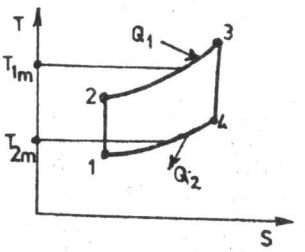


Fig.5.23.

$$Q_1 = (\Delta S)\bar{T}_1 \qquad (5.68)$$

$$Q_2 = (\Delta S)\bar{T}_2 \qquad (5.69)$$

Randamentul termic al ciclului considerat este:

$$\eta = 1 - Q_2/Q_1 = 1 - \bar{T}_2/\bar{T}_1 \qquad (5.70)$$

Din (5.70) se observă că randamentul termic al unui ciclu arbitrar conţinând 2 adiabate, este egal formal cu randamentul ciclului Carnot în care temperaturile sunt înlocuite cu mărimile medii integrale ale celorlalte 2 procese.

5.10. METODE DE COMPARARE A RANDAMENTELOR CICLURILOR TERMODINAMICE REVERSIBILE

Un ciclu termodinamic reversibil are un randament mai mare atunci când se apropie mai mult de un ciclu Carnot. Pentru compararea randamentelor unor cicluri termodinamice trasate în

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

diagrame T-S, se utilizează curent 2 metode:

a) coeficientul de ocupare al ciclului abcda (Fig.5.24.a) în dreptunghiul 12341 corespunzător ciclului Carnot, pe același interval de temperaturi; cu cât acest coeficient este mai mare, randamentul acestuia crește, apropiindu-se de cel al ciclului Carnot.

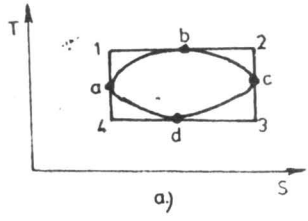


Fig.5.24.a.

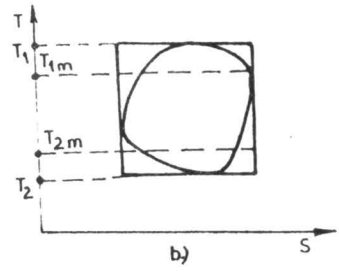


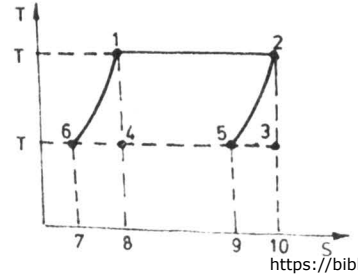
Fig.5.24.b.

b) metoda comparativă bazată pe temperaturile medii integrale. Spre deosebire de ciclul Carnot care se efectuează între temperaturile T_1 și T_2 un ciclu arbitrar se poate realiza între temperaturile medii integrale mai mici, $\bar{T}_1$ și $\bar{T}_2$ (Fig.5.24.b). Cu cât este mai mare prima dintre aceste temperaturi și mai mică ultima, randamentul ciclului considerat se apropie de cel al ciclului Carnot. În general însă:

$$\eta < \eta_C \qquad (5.71)$$

5.11. CICLUL CARNOT GENERALIZAT

Ciclul Carnot, pentru 2 temperaturi date T_1 și T_2, are randamentul maxim. Totuși, sunt posibile și alte cicluri care, cu anumite condiții suplimentare, au randamentul egal cu cel al ciclului Carnot. În Fig.5.25, ciclul Carnot este reprezentat prin transformările 12341. Dacă din stările 1 și 2 se duc curbele echidistante 1-6 și 2-5 până la intersecția cu izoterma T_2, se obține ciclul reversibil 12561. În procesul 1-2 corpul de



https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

lucru primeşte căldura:

$$Q_{12} = T_1(S_2-S_1) = aria(1-2-10-8-1) \quad (5.72)$$

În procesul 2-5 corpul cedează căldura :

$$Q_{25} = aria(9-5-2-10-9) \quad (5.73)$$

Pentru transformarea 2-5 este nevoie de mai multe corpuri cu temperaturi mai mici decât T_1. Procesul 5-6 este însoţit de cedarea căldurii:

$$Q_{56} = T_2(S_2-S_1) = aria(7-6-5-9-7) \quad (5.74)$$

În procesul 6-1, corpul primeşte căldură:

$$Q_{61} = aria(7-6-1-8-7) \quad (5.75)$$

căldură care se poate realiza prin primirea de la mai multe corpuri cu temperaturi din ce în ce mai mari decât T_2, până se ajunge la T_1. Deoarece curbele 1-6 şi 2-5 sunt echidistente, ariile lor sunt egale şi deci $Q_{25} = -Q_{61}$ sau, $Q_{25} + Q_{61} = 0$. Aceasta arată că sistemele intermediare de cedare şi primire de căldură sunt regeneratoare deoarece în procesul 2-5 iau căldură de la corpul de lucru pe care i-o înapoiază pe 6-1. Deci, pe 1-2-5-6-1 sursele de căldură sunt: cea caldă la T_1 şi cea rece la T_2. Randamentul este acelaşi cu cel al ciclului 1-2-3-4-1. Ciclul în care se realizează primirea şi cedarea de căldură în mai multe etape se numeşte ciclu regenerator, care are largi aplicaţii în tehnică.

5.12. CICLURI ÎN DIAGRAME P-V ŞI T-S

Ca aplicaţii, în afara ciclului Carnot, propunem reprezentarea în diagramele P-V şi T-S, precum şi calculul randamentului termic al câtorva cicluri termodinamice cunoscute.

a) Ciclul Lenoir este reprezentat în Fig. 5.26 şi Fig. 5.27.

Fig.26 Fig. 5.27

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Randamentul acestui ciclu, în funcție de rapoartele $\delta = P_2/P_1 = T_2/T_1$ și $\gamma = C_p/C_v$ este:

$$\eta = 1 - \gamma(\delta^{1/\gamma} - 1)/(\delta - 1) \qquad (5.76)$$

b) Ciclul Otto este reprezentat în Fig. 5.28 și Fig. 5.29.

Fig. 5.28 Fig. 5.29

Randamentul acestui ciclu, în funcție de raportul $\varepsilon = V_1/V_2$ este:

$$\eta = 1 - (T_4 - T_1)/(T_3 - T_2) = 1 - 1/\varepsilon^{\gamma-1} \qquad (5.77)$$

c) Ciclul Diesel este prezentat în Fig.5.30 și Fig.5.31.

Fig.5.30 Fig.5.31

Randamentul acestui ciclu în funcție de rapoartele $\varepsilon = V_1/V_2$ și $\rho = V_3/V_2$ este:

$$\eta = 1 - [1/(\gamma\varepsilon^{\gamma-1})](\rho^{\gamma}-1)/(\rho-1) \qquad (5.78)$$

d) Ciclul A este trasat în Fig.5.32 și în Fig.5.33.

Fig.5.32 Fig.5.33

Randamentul acestui ciclu este:

$$\eta = (T_1-T_2)/(T_1+T_2) \qquad (5.79)$$

e) Ciclul B este prezentat în Fig.5.34 și în Fig.5.35.

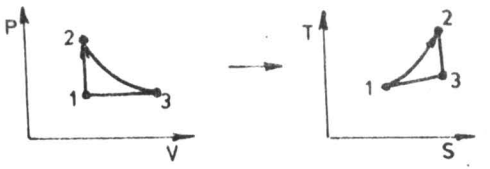
Fig.5.34 Fig.5.35

Randamentul acestui ciclu este:

$$\eta = (T_1-T_2)/2T_1 \qquad (5.80)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

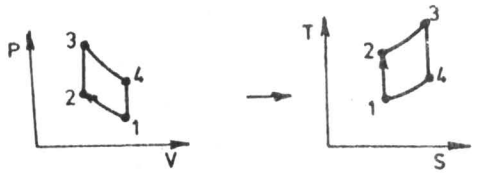
a. Ciclul Lenoir



$$\delta = \frac{P_2}{P_1} = \frac{T_2}{T_1}\ ;\ \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\eta = 1 - \gamma\,\frac{(\delta^{1/\gamma} - 1)}{\delta - 1}$$

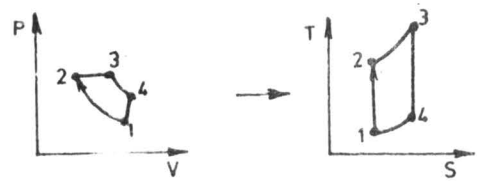
b. Ciclul Otto



$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}\ ;\ \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

$$\eta = 1 - \frac{T_4 - T_1}{T_3 - T_2} = 1 - \frac{1}{\varepsilon^{\gamma-1}}$$

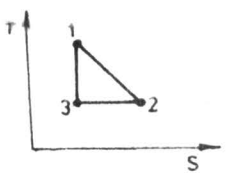
c. Ciclul Diesel



$$\varepsilon = \frac{V_1}{V_2}\ ;\ \rho = \frac{V_3}{V_2}\ ;\ \gamma = \frac{C_P}{C_V}$$

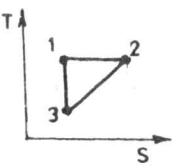
$$\eta = 1 - \frac{\rho^{\gamma} - 1}{\gamma\varepsilon^{\gamma-1}(\rho - 1)}$$

d_1. Ciclul A



$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{T_1 + T_2}$$

d_2. Ciclul B



$$\eta = \frac{T_1 - T_2}{2T_1}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

6. METODE DE STUDIU ÎN TERMODINMICĂ

6.1. METODA CICLURILOR. APLICAŢII

Pentru rezolvarea diferitelor probleme specifice, Termodinamica utilizează în principal două metode de studiu: metoda ciclurilor şi metoda funcţiilor caracteristice (a potenţialelor termodinamice). Prima metodă se aplică în special în domeniul termotehnicii iar cea de-a doua în fizică şi chimie.

Metoda ciclurilor permite stabilirea unei serii de legături între variaţia anumitor parametri din cadrul diferitelor procese Ilustrăm aceste legături prin considerarea unor exemple.

1). Folosind un ciclu Carnot diferenţial, să se stabilească o relaţie între variaţia presiunii cu temperatura într-un proces izocor, $(\partial P/\partial T)_V$ şi efectul caloric al procesului izoterm, $(\delta Q/dV)_T$.

R: Vom considera un ciclu Carnot infinitezimal reprezentat în Fig.6.1.

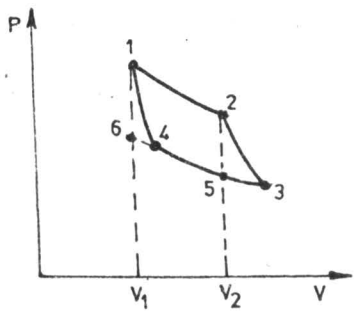


Fig.6.1.

Căldura primită pe izoterma 1-2 (T) este:

$$\delta Q_1 = (\delta Q/dV)_T(V_2-V_1) = (\delta Q/dV)_T dV \qquad (6.1)$$

Lucrul mecanic pe ciclu se exprimă prin:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dW = S_{12341} \approx S_{12561} = (\partial P/\partial T)_V dT dV \qquad (6.2)$$

deoarece distanţa 1-6 este aproximativ egală cu $(\partial P/\partial T)_V dT$. Randamentul ciclului se defineşte prin:

$$\eta = dW/\delta Q_1 = (T_1 - T_2)/T_1 \qquad (6.3)$$

În cazul considerat, această definiţie devine:

$$[(\partial P/\partial T)_V dT dV]/[(\delta Q/dV)_T dV] = [T - (T - dT)/T] \qquad (6.4)$$

şi deci:

$$(\delta Q/dV)_T = T(\partial P/\partial T)_V \qquad (6.5)$$

adică relaţia cerută iniţial.

2). Să se stabilească o legătură diferenţială între funcţia calorică de stare, U(T,V) şi funcţia termică de stare, P(V,T).

R: Utilizând ciclul din Fig.6.1., caldura primită pe izoterma 1-2, conform principiului I este:

$$\delta Q_1 = dU + dW = (\partial U/\partial V)_T dV + PdV \qquad (6.6)$$

Substituind (6.2) şi (6.6) în (6.3), se obţine:

$$[(\partial P/\partial T)_V dT dV]/[(\partial U/\partial V)_T + P]dV = [T - (T-dT)]/T \qquad (6.6)'$$

care, după simplificări conduce la:

$$(\partial U/\partial V)_T = T(\partial P/\partial T)_V - P \qquad (6.7)$$

În cazul gazului ideal, $PV = \nu RT$, $(\partial P/\partial T)_V = \nu R/V$ şi (6.7) devine:

$$(\partial U/\partial V)_T = 0 \qquad (6.8)$$

egalitate cunoscută sub denumirea de legea Joule. Aceasta arată că energia internă a unui gaz ideal nu depinde de volumul acestuia.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

3). Utilizând ciclul Carnot infinitezimal, să se arate că entalpia H = U + PV satisface ecuaţia:

$$(\partial H/\partial P)_T = V - T(\partial V/\partial T)_P \qquad (6.9)$$

R: Căldura elementară primită pe izoterma 1-2, conform principiului I este:

$$\delta Q_1 = dU + PDV = dU + PdV + d(PV) - d(PV) = d(U+PV) - VDP = dH - VdP =$$
$$= (\partial H/\partial P)_T dP - VdP = [(\partial H/\partial P)_T - V]dP \qquad (6.10)$$

Substituind (6.2) şi (6.10) în (6.3) se obţine:

$$[(\partial P/\partial T)_V dT dV]/[(\partial H/\partial P)_T - V]dP = dT/T \qquad (6.10)'$$

sau:

$$(\partial H/\partial P)_T = V + T(\partial P/\partial T)_V (\partial V/\partial P)_T \qquad (6.11)$$

Folosind şi ecuaţia termică de stare în formă diferenţială, $(\partial P/\partial T)_V (\partial T/\partial V)_P (\partial V/\partial P)_T = -1$, din (6.11) rezultă relaţia cerută (6.9).

4). Folosind un ciclu infinitezimal format dintr-o izocoră, o izotermă şi o izobară (Fig.6.2), să se calculeze diferenţa dintre capacităţile calorice, $C_P - C_V$.

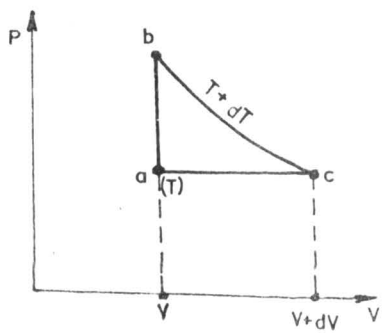


Fig.6.2.

R: Căldura primită pe ciclul dat este:

$$\delta Q_1 = \delta Q_{ab} + \delta Q_{bc} = C_V dT + dU + PdV = C_V dT + (\partial U/\partial V)_T dV + PdV =$$
$$= C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]dV \qquad (6.12)$$

Căldura cedată pe c-a este:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\delta Q_2 = C_P dT \qquad (6.13)$$

iar lucrul mecanic efectuat pe ciclu este, aproximativ:

$$dW = (1/2)(\partial V/\partial T)_P dT(\partial P/\partial T)_V dT = A(dT)^2 \approx 0 \qquad (6.14)$$

Substituind aceste mărimi în legea conservării energiei, $\delta Q_1 - \delta Q_2 = dW$, se obţine:

$$C_V dT + [(\partial U/\partial V)_T + P]dV - C_P dT = 0 \qquad (6.15)$$

Rezultă:

$$C_P - C_V = [(\partial U/\partial V)_T + P](\partial V/\partial T)_P \qquad (6.16)_1$$

adică o formă a diferenţei cerute. O altă formă se poate obţine prin substituirea în $(6.16)_1$ a relaţiei (6.7). Rezultă:

$$C_P - C_V = T(\partial P/\partial T)_V(\partial V/\partial T)_P \qquad (6.16)_2$$

Aceasta din urmă, prin intermediul ecuaţiei de stare în formă diferenţială, devine:

$$C_P - C_V = -T[(\partial P/\partial T)_V]^2/(\partial P/\partial V)_T > 0 \qquad (6.16)_3$$

deoarece $(\partial P/\partial V)_T < 0$ în procesele izoterme.

Dacă se substituie în $(6.16)_3$ derivatele fracţiei obţinute din ecuaţia van der Waals, se obţine în urma efectuării calculelor:

$$C_P - C_V > R \qquad (6.16)_4$$

5). Studiind un ciclu Carnot infinitezimal, pentru o peliculă de lichid şi aplicând teorema Carnot să se determine variaţia tensiunii superficiale ($\sigma = F/l = \Delta U_{pot}/\Delta A$) cu temperatura

R: În coordonate σ–A ciclul Carnot infintezimal are forma din Fig.6.3.

În transformarea 1–2 lichidul se dilată izoterm, primind căldura δQ_1. Lucrul mecanic efectuat pe ciclul Carnot invers este:

$$dW = -d\sigma(A_2 - A_1) = -d\sigma dA \qquad (6.17)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

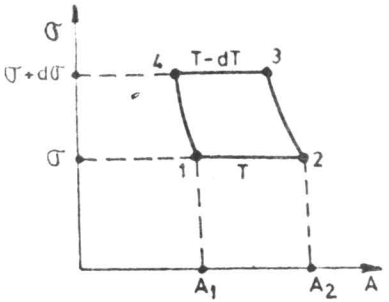


Fig.6.3.

semnul minus apărând datorită parcurgerii inverse a ciclului. Teorema Carnot se scrie în acest caz:

$$dW/\delta Q = dT/T \qquad (6.18)$$

Substituind (6.17) în (6.18) rezultă:

$$-d\sigma dA/\delta Q = dT/T \qquad (6.19)$$

Notând, $q = \delta Q/dA$, căldura necesară pentru a mări suprafaţa peliculei cu o unitate, (6.19) se scrie:

$$d\sigma/dT = -q/T \qquad (6.20)$$

care arată scăderea tensiunii superficiale cu creşterea temperaturii.

6). Ciclul Carnot generalizat. (Fig.6.4.)

Vom examina un ciclu Carnot format din două izoterme (1-2 şi 3-4) şi două politrope (2-3 şi 4-1).
Căldura primită pe izoterma 1-2 este:

$$Q_{12} = \nu RT_1 \ln(V_2/V_1) \qquad (6.21)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

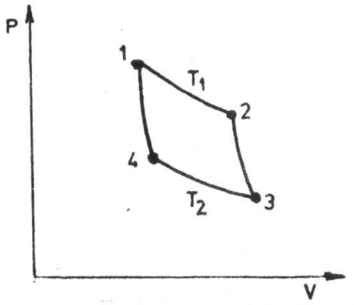


Fig.6.4.

Pe politropa 2-3, gazul schimbă cu exteriorul căldura:

$$Q_{23} = C\Delta T_{12} = [(n-\gamma)/(n-1)]C_V\Delta T_{12} \qquad (6.22)$$

Pe izoterma 3-4, gazul cedează căldura:

$$Q_{34} = \nu RT_2 \ln(V_3/V_4) \qquad (6.23)$$

iar pe politropa 4-1:

$$Q_{41} = C\Delta T_{12} = [(n-\gamma)/(n-1)]C_V\Delta T_{12} \qquad (6.24)$$

Dacă $n > \gamma > 1$, căldura primită este:

$$Q_1 = \nu RT_1 \ln(V_2/V_1) + [(n-\gamma)/(n-1)]C_V\Delta T_{12} \qquad (6.25)$$

iar cea cedată (în modul):

$$Q_2 = \nu RT_2 \ln(V_3/V_4) + [(n-\gamma)/(n-1)]C_V\Delta T_{12} \qquad (6.26)$$

Randamentul ciclului pentru un mol de gaz şi $V_3/V_4 = V_2/V_1$ şi $C_V = R/(\gamma-1)$ este:

$$\eta = 1-Q_2/Q_1 = (Q_1-Q_2)/Q_1 = \qquad (6.27)$$

$$= (1-T_2/T_1)/(1+[(n-\gamma)(1-T_2/T_1)]/[(n-1)\ln(V_2/V_1)] < 1-T_2/T_1 = \eta_C$$

Dacă $n = \gamma$, transformarea politropă devine adiabatică şi:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\eta = \eta_C \qquad (6.27)'$$

6.2. METODA FUNCŢIILOR CARACTERISTICE (A POTENŢIALELOR TERMODINAMICE)

Din ecuaţia fundamentală a termodinamicii (5.19), ecuaţie ce corelează principiile I şi II, se poate obţine în formă diferenţială o serie de corelări între parametrii termodinamici ai unui sistem. Ecuaţia (5.19) conţine 5 parametri: T, S, U, P şi V. Corelată cu ecuaţia termică de stare şi cu dependenţa energiei interne de T şi V, în (5.19) rămân 3 variabile independente. Pentru a obţine una dintre acestea, este nevoie de cunoaşterea celorlalte 2.

6.2.1. Energia internă U(V,S)

În acest caz, din (5.19) rezultă:

$$dU = TdS - PdV \qquad (6.28)$$

Considerând U = U(V,S), dU devine:

$$dU = (\partial U/\partial S)_V dS + (\partial U/\partial V)_S dV \qquad (6.29)$$

Comparând cu (6.28) se obţin semnificaţiile dependenţelor U de S şi V:

$$(\partial U/\partial S)_V = T \qquad (6.30)$$

şi:

$$(\partial U/\partial V)_S = -P \qquad (6.31)$$

Deoarece $\partial^2 U/\partial S\partial V = \partial^2 U/\partial V\partial S$, din (6.30) şi (6.31) rezultă:

$$(\partial T/\partial V)_S = -(\partial P/\partial S)_V \qquad (6.32)$$

Aceasta este cunoscută ca prima ecuaţie Maxwell şi corelează variaţia temperaturii într-o destindere adiabatică cu variaţia

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

presiunii dintr-o transformare izocoră.

Din (6.30), prin intermediul $dS = \delta Q/T$, se obţine:

$$(\partial^2 U/\partial S^2)_V = (\partial T/\partial S)_V = T(\partial T/\delta Q)_V = T/C_V \qquad (6.33)$$

sau:

$$C_V = T/(\partial^2 U/\partial S^2)_V = (\partial U/\partial S)_V/(\partial^2 U/\partial S^2)_V \qquad (6.34)$$

Derivând (6.31) şi corelând cu coeficientul de comprimare adiabatică se obţine:

$$\beta_S = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T = (1/V)(\partial^2 U/\partial V^2)_S \qquad (6.35)$$

Energia internă dependentă de variabilele S şi V este o <u>funcţie caracteristica</u> deoarece, prin intermediul său şi a derivatelor sale, se pot obţine celelalte variabile (T, P ca derivate de ordinul I) şi coeficienţii termodinamici (C_V şi β_S ca derivate de ordinul II). Energia internă se mai numeşte şi <u>potential termodinamic</u> deoarece expresia presiunii, $P=-(\partial U/\partial V)_S$, este similară relaţiei mecanice de corelare a forţei cu energia potenţială, $F_X = -\partial E_p/\partial X$. Din punct de vedere practic, funcţia U(S,V) nu este uşor de utilizat deoarece S nu se poate măsura direct.

6.2.2. Energia liberă (Helmholtz) F(T,V)

Dacă din egalitatea (6.28) se scade ecuaţia diferenţială, d(TS) = TdS + SdT, se obţine:

$$d(U - TS) = -SdT - PdV \qquad (6.36)$$

Depinzând de variabilele T şi V, se poate considera o nouă funcţie caracteristică, <u>energia libera, F(T,V)</u>, denumită şi <u>potential Helmholtz</u> şi care se defineşte prin:

$$F(T,V) = U - TS \qquad (6.37)$$

În acest mod:

$$dF = -SdT - PdV \qquad (6.38)$$

Prin intermediul (6.37), energia internă, U, apare ca fiind formată din energia liberă, F, şi energia legată, TS, iar prin intermediul (6.38), în condiţii izoterme, $dF_T = -PdV = dW$,

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

adică energia liberă se transformă numai în lucru mecanic (similar energiei interne în transformarea adiabatică).

Diferențiala dF(T,V) se scrie:

$$dF = (\partial F/\partial T)_V dT + (\partial F/\partial V)_T dV \qquad (6.39)$$

Comparând (6.38) cu (6.39), se obține:

$$(\partial F/\partial T)_V = -S \qquad (6.40)$$

și:

$$(\partial F/\partial V)_T = -P \qquad (6.41)$$

Derivatele de ordinul II permit obținerea coeficienților calorici. Astfel, din (6.40) și $dS = \delta Q/T$, rezultă:

$$(\partial^2 F/\partial T^2)_V = -(\partial S/\partial T)_V = -(1/T)(\delta Q/\partial T)_V = -C_V/T \qquad (6.42)$$

de unde:

$$C_V = -T(\partial^2 F/\partial T^2)_V \qquad (6.43)$$

Din (6.41) și definiția coeficientului de comprimare izotermă rezultă:

$$\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T = (1/V)/(\partial^2 F/\partial V^2)_T \qquad (6.44)$$

Deoarece $\partial^2 F/\partial T\partial V = \partial^2 F/\partial V\partial T$, din (6.40) și (6.41) se obține:

$$(\partial S/\partial V)_T = (\partial P/\partial T)_V \qquad (6.45)$$

egalitate cunoscută ca fiind a doua ecuație Maxwell. Aceasta arată că, variația entropiei într-o destindere izotermă este egală cu variația presiunii într-o încălzire izocoră.

Deoarece (6.41) este similară relației de definiție a forței mecanice ca funcție de energia potențială, funcția F(T,V) este un potențial termodinamic.

6.2.3. Entalpia H(P,S)

Dacă la egalitatea (6.28) se adună ecuația diferențială, d(PV) = PdV + VdP, se obține:

$$d(U + PV) = TdS + VdP \qquad (6.46)$$

Funcția

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$H(P,S) = U + PV \qquad (6.47)$$

este entalpia (conţinutul de căldură) şi este o diferenţială totală exactă:

$$dH(P,S) = TdS + VdP \qquad (6.48)$$

Pe de altă parte,

$$dH(P,S) = (\partial H/\partial S)_P dS + (\partial H/\partial P)_S dP \qquad (6.49)$$

Comparând (6.48) cu (6.49), se obţinsemnificaţiile derivatelor entalpiei cu parametrii asdociaţi:

$$(\partial H/\partial S)_P = T \qquad (6.50)$$

şi:

$$(\partial H/\partial P)_S = V \qquad (6.51)$$

Deoarece $\partial^2 H/\partial S\partial P = \partial^2 H/\partial P\partial S$, se obţine ce-a de-a treia ecuaţie Maxwell:

$$(\partial T/\partial P)_S = (\partial V/\partial S)_P \qquad (6.52)$$

Din (6.50) şi $dS = \delta Q/T$, rezultă:

$$(\partial^2 H/\partial S^2)_P = (\partial T/\partial S)_P = T(\partial T/\delta Q)_P = T/C_P \qquad (6.50)'$$

de unde:

$$C_P = T/(\partial^2 H/\partial S^2)_P = (\partial H/\partial S)_P/(\partial^2 H/\partial S^2)_P \qquad (6.53)$$

Relaţia (6.51) ne permite să găsim un coeficient caloric, derivând-o:

$$(\delta^2 H/\delta P^2)_S = (\delta V/\delta P)_S = -V\beta_S \qquad (6.51)'$$

unde $\beta_S = -(1/V)(\delta V/\delta P)_S$ este coeficientul de compresie în proces adiabatic. Deci:

$$\beta_S = -(1/V)(\delta^2 H/\delta P^2)_S = -(\delta^2 H/\delta P^2)_S/(\delta H/\delta S)_P \qquad (6.54)$$

Funcţia H se mai numeşte şi termică deoarece într-o transformare izobară este egală cu căldura schimbată de sistem:

$$dH_P = TdS = \delta Q_P = C_P dT \qquad (6.55)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Într-o transformare adiabatică (dS=0), variaţia entalpiei este egală cu variaţia (cu semn schimbat) a lucrului disponibil:

$$dH_S = VdP = -(-VdP) = -\delta W_o \qquad (6.56)$$

Ecuaţia (6.48) scrisă în forma:

$$TdS = \delta Q = dH + \delta W_o \qquad (6.48)'$$

este analoagă principiului I, $\delta Q = dU + dW$, energiei interne corespunzându-i entalpia iar lucrului mecanic, lucrul disponibil

Din (6.47) rezultă semnificaţia fizică a entalpiei ca energie totală a sistemului, formată din energia internă a unui gaz şi energia potenţială a pistonului liber de deasupra acestuia: $Fh = PAh = PV$ (Fig.6.5).

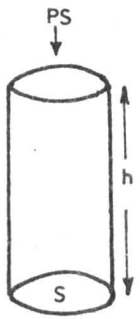


Fig.6.5

6.2.4. Potenţialul Gibbs (Entalpia liberă) G(T,P)

Dacă la ecuaţia (6.28) se adaugă ecuaţia:

$$-d(TS) + d(PV) = -TdS - SdT + PdV + VdP \qquad (6.28)'$$

se obţine:

$$d(U - TS + PV) = -SdT + VdP \qquad (6.57)$$

Din (6.57) se poate defini o nouă funcţie caracteristică, denumită potential Gibbs sau entalpie liberă:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$G(T,P) = U - TS + PV = F + PV = H - TS \qquad (6.58)$$

Comparând diferenţiala $dG(T,P)$, scrisă în forma:

$$dG(T,P) = (\partial G/\partial T)_P dT + (\partial G/\partial P)_T dP \qquad (6.59)$$

cu (6.57), se obţin semnificaţiile derivatelor potenţialului Gibbs cu parametrii asociaţi:

$$(\partial G/\partial T)_P = -S \qquad (6.60)$$

şi:

$$(\partial G/\partial P)_T = V \qquad (6.61)$$

Din $\partial^2 G/\partial T\partial P = \partial^2 G/\partial P\partial T$, rezultă a patra ecuaţie Maxwell:

$$-(\partial S/\partial P)_T = (\partial V/\partial T)_P \qquad (6.62)$$

Din (6.60) şi $dS = \delta Q/T$, se obţine:

$$C_P = -T(\partial^2 G/\partial T^2)_P \qquad (6.63)$$

iar din (6.61) şi definiţia coeficientului de comprimare izotermă se obţine o relaţie de exprimare a acestuia de forma:

$$\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T = -(\partial^2 G/\partial P^2)_T/(\partial G/\partial P)_T \qquad (6.64)$$

6.2.5. Relaţii între funcţiile caracteristice

În variabilele independente S şi V, funcţia caracteristică de bază este energia internă, U(S,V). Celelalte funcţii caracteristice, derivate din cea iniţială, sunt:

$$F = U - TS = U - S(\partial U/\partial S)_V \qquad (6.65)_1$$

$$H = U + PV = U - V(\partial U/\partial V)_S \qquad (6.65)_2$$

$$G = U + PV - TS = U - S(\partial U/\partial S)_V - V(\partial U/\partial V)_S \qquad (6.65)_3$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se aleg ca variabile independente T și V, funcția caracteristică de bază este energia liberă, F(T,V). Din (6.40), (6.41) și relațiile de definiție, se obțin funcțiile caracteristice derivate:

$$U = F + TS = F - T(\partial F/\partial T)_V \qquad (6.66)_1$$

$$H = U + PV = F - T(\partial F/\partial T)_V - V(\partial F/\partial V)_T \qquad (6.66)_2$$

$$G = F + PV = F - V(\partial F/\partial V)_T \qquad (6.66)_3$$

Pentru variabilele independente S și P, funcția caracteristică de bază este entalpia, H(S,P). Din (6.50), (6.51) și relațiile dintre funcții, se obțin funcțiile caracteristice derivate:

$$U = H - PV = H - P(\partial H/\partial P)_S \qquad (6.67)_1$$

$$F = U - TS = H - P(\partial H/\partial P)_S - S(\partial H/\partial S)_P \qquad (6.67)_2$$

$$G = H - TS = H - S(\partial H/\partial S)_P \qquad (6.67)_3$$

Pentru variabilele independente T și P, funcția caracteristică de bază este potențialul Gibbs (entalpia liberă). Funcțiile caracteristice derivate sunt:

$$U = G + TS - PV = G - T(\partial G/\partial T)_P - P(\partial G/\partial P)_T \qquad (6.68)_1$$

$$H = G + TS = G - T(\partial G/\partial T)_P \qquad (6.68)_2$$

$$F = G - PV = G - P(\partial G/\partial P)_T \qquad (6.68)_3$$

Relațiile (6.65)-(6.68) se pot obține și direct prin utilizarea schemei prezentate în Fig.6.6.
În colțurile patratului sunt scrise cele 4 funcții caracteristice: F(T,V), G(T,P), H(P,S) și U(S,V). Trecerea de la o funcție la alta se face prin scăderea din funcția de bază (din vârf) a produsului dintre variabila care nu apare în funcția

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

următoare şi derivata funcţiei de bază în raport cu această variabilă. Pe diagonalele patratului, unde funcţiile

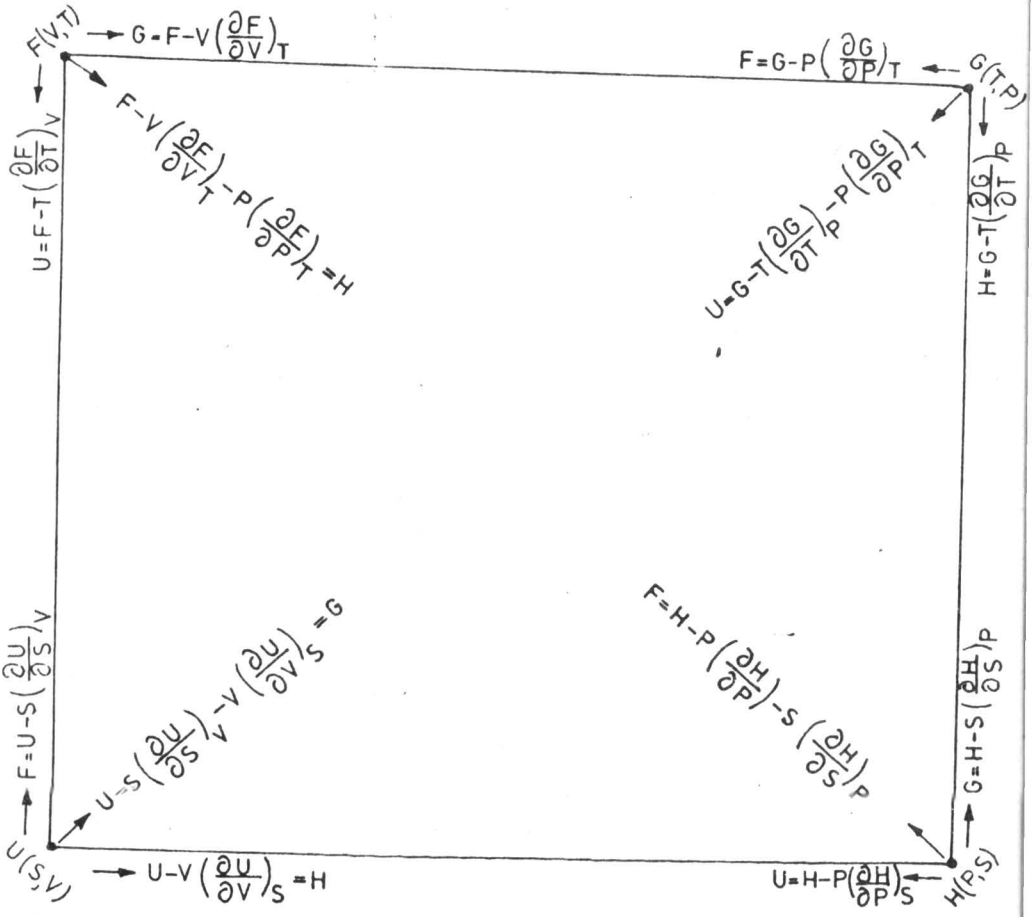


Fig.6.6.

corespunzătoare nu au parametri comuni, din funcţia de bază se scad produsele dintre unul din aceşti parametri şi derivatele funcţiei faţă de parametrul multiplicant. Dacă relaţiilor scrise

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

pe laturi şi pe diagonale li se adaugă relaţiile de legătură dintre funcţiile caracteristice, rezultă toate expresiile de bază dintre aceste funcţii precum şi cele 4 ecuaţii Maxwell.

Relaţiile (6.66) şi (6.68)' sunt cunoscute în termodinamică sub denumirea de ecuaţii Gibbs-Helmholtz.

Din cele 4 funcţii caracteristice, se poate lucra în mod direct doar cu energia liberă şi potenţialul Gibbs, deoarece acestea depind de parametrii T,V şi P care se pot măsura direct. În variabilele asociate, funcţiile caracteristice pot fi reprezentate grafic sub forma unor suprafeţe, analog cu funcţii matematice de forma Z = Z(X,Y).

În continuare se va face o estimare a tuturor fucţiilor caracteristice din termodinamică, altele decât cele 4 de bază, definite până aici. Astfel, din (6.28) se obţine:

$$dS = (1/T)dU + (P/T)dV \tag{6.69}$$

Dacă se consideră S = S(U,V), atunci:

$$dS = (\partial S/\partial U)_V dU + (\partial S/\partial V)_U dV \tag{6.70}$$

Comparând cu (6.69) se obţin:

$$T = 1/(\partial S/\partial U)_V \tag{6.71}$$

$$P = (\partial S/\partial V)_U/(\partial S/\partial U)_V \tag{6.72}$$

Tot din (6.28) se obţine ca funcţie caracteristică volumul, depinzând de S şi U, V(S,U):

$$dV = (T/P)dS - (1/P)dU \tag{6.73}$$

$$dV = (\partial V/\partial S)_U dS + \partial V/\partial U)_S dU \tag{6.74}$$

Din aceste relaţii rezultă:

$$P = -1/(\partial V/\partial U)_S \tag{6.75}$$

$$T = -(\partial V/\partial S)_U/(\partial V/\partial U)_S \tag{6.76}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din (6.38) rezultă:

$$dT = -(1/S)dF - (P/S)dV \qquad (6.77)$$

cu T = T(F,V) şi:

$$dV = -(1/P)dF - (S/P)dT \qquad (6.78)$$

cu V = V(F,T).

Din (6.46) se obţine:

$$dS = (1/T)dH - (V/T)dP \qquad (6.79)$$

cu S = S(H,P), precum şi:

$$dP = (1/V)dH - (T/V)dS \qquad (6.80)$$

cu P = P(H,S).

Din (6.58) rezultă:

$$dT = -(1/S)dG + (V/S)dP \qquad (6.81)$$

cu T = T(G,P), precum şi:

$$dP = (1/V)dG + (S/V)dT \qquad (6.82)$$

cu P = P(G,T).

Teoretic deci, se mai pot obţine încă 8 funcţii caracteristice: S(U,V), V(S,U), T(F,V), V(F,T), S(H,P), P(H,S), T(G,P) şi P(G,T) prin transformări Legendre (variabilele devin funcţii şi invers)

În variabilele T şi V, pe lângă funcţia caracteristică F(T,V), se mai poate introduce o nouă funcţie, Φ, numită potenţial termodinamic Massieu. Aceasta se defineşte prin:

$$\Phi(T,V) = S - U/T = (ST-U)/T = -F/T \qquad (6.83)$$

Din (6.83): $F = -T\Phi(T,V)$ şi:

$$dF = -\Phi dT - T(\partial\Phi/\partial T)_V dT - T(\partial\Phi/\partial V)_T dV =$$

$$= -[\Phi + T(\partial\Phi/\partial T)_V]dT - T(\partial\Phi/\partial V)_T dV \qquad (6.84)$$

Comparând cu (6.38) rezultă:

$$S = \Phi + T(\partial\Phi/\partial T)_V \qquad (6.85)$$

$$P = T(\partial\Phi/\partial V)_T \qquad (6.86)$$

Din (6.83) se obţine:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$U = T(S - \Phi) = T^2(\partial\Phi/\partial T)_V \qquad (6.87)$$

Înlocuind în $H = U + PV$, (6.87) și (6.86), rezultă:

$$H = T[T(\partial\Phi/\partial T)_V + V(\partial\Phi/\partial V)_T \qquad (6.88)$$

De asemenea:

$$G = H - TS = T[-\Phi + T(\partial\Phi/\partial T)_V] \qquad (6.89)$$

În variabilele P și T se poate defini o altă funcție, funcția caracteristică Planck:

$$Y(P,T) = S - H/T = (TS - U - PV)/T = -G/T \qquad (6.90)$$

Din ultima relație rezultă $G = -TY$ și:

$$dG = -YdT - TdY = -[Y + T(\partial Y/\partial T)_P]dT - T(\partial Y/\partial P)_T dP \qquad (6.91)$$

Comparând cu (6.57) rezultă:

$$S = Y + T(\partial Y/\partial T)_P \quad \text{și} \quad V = -T(\partial Y/\partial P)_T \qquad (6.92)$$

Prin intermediul funcției Y se pot obține și celelalte funcții caracteristice:

$$U = TS - PV - TY = T[T(\partial Y/\partial T)_P + P(\partial Y/\partial P)_T] \qquad (6.93)_1$$

$$F = U - TS = T[-Y + P(\partial Y/\partial P)_T] \qquad (6.93)_2$$

$$H = U + PV = T^2(\partial Y/\partial T)_P \qquad (6.93)_3$$

$$\Phi = -F/T = Y + P(\partial Y/\partial P)_T \qquad (6.93)_4$$

Se pot, de asemenea, defini încă două potențiale termodinamice:

$$\Pi_1 = -U(S,V)/S = -(F + TS)/S \qquad (6.94)$$

și:

$$\Pi_2 = -H(S,P)/S = -(U + PV)/S \qquad (6.95)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Din (6.94) rezultă $U = -S\Pi_1(S,V)$ și prin definiția celorlalte mărimi se obțin:

$$T = (\partial U/\partial S)_V = -\Pi_1 - S(\partial \Pi_1/\partial S)_V \tag{6.96}$$

$$P = -(\partial U/\partial V)_S = S(\partial \Pi_1/\partial V)_S \tag{6.97}$$

$$F = -TS - \Pi_1 S = -S^2(\partial \Pi_1/\partial S)_V \tag{6.98}$$

$$H = U + PV = S[-\Pi_1 + V(\partial \Pi_1/\partial V)_S] \tag{6.99}$$

$$G = F + PV = S[-S(\partial \Pi_1/\partial S)_V + V(\partial \Pi_1/\partial V)_S] \tag{6.100}$$

Din (6.95) se obțin analog:

$$T = -\Pi_2 - S(\partial \Pi_2/\partial S)_P \tag{6.101}$$

$$V = -S(\partial \Pi_2/\partial P)_S \tag{6.102}$$

$$U = H - PV = S[-\Pi_2 + P(\partial \Pi_2/\partial P)_S] \tag{6.103}$$

$$F = U - TS = S[P(\partial \Pi_2/\partial P)_S + S(\partial \Pi_2/\partial S)_P] \tag{6.104}$$

$$G = F + PV = S^2(\partial \Pi_2/\partial S)_P \tag{6.105}$$

După cum se poate observa, prin noile funcții caracteristice, Π_1 și Π_2, se pot determina parametrii independenți precum și potențialele termodinamice de bază. În acest fel se justifică teoretic existența a 16 funcții caracteristice.

6.2.4. Analogie mecano-termodinamică

După cum se cunoaște din mecanica analitică, unui sistem cu n grade de libertate îi corespund q_i coordonate generalizate și p_i impulsuri generalizate (i = 1,2,...,n), prin care se compune funcția Hamilton (energia mecanică totală exprimată prin aceste variabile). Această funcție satisface ecuațiile Hamilton:

$$dq_i/dt = \partial H/\partial p_i \tag{6.106}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$dp_i/dt = -\partial H/\partial q_i \qquad (6.107)$$

Între ecuaţiile Hamilton şi Maxwell se pot stabili unele analogii, scriindu-le în forma:

$$dq_i/dt = \partial H/\partial p_i \quad ....(\partial V/\partial T)_P = -(\partial S/\partial P)_T \text{ şi } (\partial V/\partial T)_S = -(\partial S/\partial P)_V$$

$$dp_i/dt = -\partial H/\partial q_i \quad ....(\partial P/\partial T)_V = (\partial S/\partial V)_T \text{ şi } (\partial P/\partial T)_S = (\partial S/\partial V)_P$$

Se observă astfel o corespondenţă între mărimile mecanice şi cele termodinamice:

Mărimi mecanice	Mărimi termodinamice
Timpul t	Temperatura T
Coordonata generalizată q_i	Volumul V
Impulsul generalizat p_i	Presiunea P
Funcţia Hamilton H	Entropia S

Semnul "-" care apare în ecuaţiile Hamilton arată că forţa generalizată este dată de derivata cu semn schimbat a energiei potenţiale (de exemplu: $F_x = -\partial E_p/\partial x$). În ecuaţiile Maxwell, semnul "-" indică faptul că variaţia entropiei scade cu presiunea sau volumul în procesele izoterme, izocore şi izobare.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Uzual, mărimile termodinamice se exprimă prin variaţia acestora în decursul proceselor pe care le caracterizează. Sunt însă şi situaţii în care mărimile termodinamice trebuie exprimate prin valori absolute, situaţii în care limita inferioară a domeniului de temperatură devine 0(K).Studiul unor proprietăţi fizice ale sistemelor, la temperaturi tinzând către 0(K), a prezentat un interes cu totul deosebit (viscozitatea, supraconductibilitatea, proprietăţi magnetice şi termice etc.), atât teoretic, dar mai ales practic.

Din analiza comparativă a variaţiilor ΔU şi ΔF, pe de o parte, şi ΔH şi ΔG, pe de altă parte, Nernst a ajuns în anul 1906 la formularea teoremei calorice ce-i poartă numele. Aceasta constituie, în esenţă, unul dintre enunţurile principiului III: perechile variaţiilor mărimilor de mai sus tind către valori egale, la temperaturi scăzute (din vecinătatea lui 0 absolut):

$$\Delta U = \Delta F \quad \text{şi} \quad \Delta H = \Delta G \tag{7.1}$$

Grafic, această situaţie se poate ilustra prin tangenta orizontală, comună la curbele mărimilor din fiecare pereche (Fig.7.1).

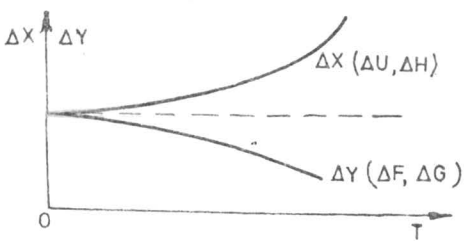


Fig.7.1. ($\Delta X = \Delta U, \Delta H$; $\Delta Y = \Delta F, \Delta G$)

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Acest lucru reiese şi din expresiile:

$$\Delta F = \Delta U + T(\partial\Delta F/\partial T)_V \quad \text{şi} \quad \Delta G = \Delta H + T(\partial\Delta G/\partial T)_P \qquad (7.2)$$

în condiţiile în care $T \to 0$. În plus, din grafic reiese şi posibilitatea de anulare a pantelor curbelor reprezentând variaţiile mărimilor ΔU, ΔF, ΔH şi ΔG în funcţie de T:

$$\lim_{T\to 0} (\partial\Delta U/\partial T)_V = 0; \qquad \lim_{T\to 0} (\partial\Delta F/\partial T)_V = 0; \qquad (7.3)_1$$

$$\lim_{T\to 0} (\partial\Delta H/\partial T)_P = 0; \qquad \lim_{T\to 0} (\partial\Delta G/\partial T)_P = 0 \qquad (7.3)_2$$

Relaţiile (7.3) sunt echivalente cu:

$$\lim_{T\to 0} \Delta C_V = 0; \qquad \lim_{T\to 0} (\Delta S)_V = 0; \qquad (7.4)_1$$

$$\lim_{T\to 0} \Delta C_P = 0 \quad \text{şi} \quad \lim_{T\to 0} (\Delta S)_P = 0 \qquad (7.4)_2$$

În condiţiile în care $\lim_{T\to 0} \Delta S \neq 0$ pentru $T \to 0$, stările sistemului termodinamic nu sunt stări de echilibru, ci sunt stări metastabile: lichide subrăcite, solide amorfe etc.

Relaţiile (7.4) sunt satisfăcute dacă entropia fiecărei faze este nulă la 0(K). Această cerinţă a fost formulată de către Planck:

$$\lim_{T\to 0} S_i = 0 \qquad (7.5)$$

Această relaţie, confirmată şi prin teoria cinetico-moleculară, este deosebit de utilă. Prin intermediul ei se pot obţine valori standard de entropie din capacităţi calorice, călduri de topire, vaporizare sau sublimare. Relaţia (7.5) arată şi faptul că izoterma de 0 absolut coincide cu adiabata aceluiaşi parametru.

Principiul II al Termodinamicii arată şi imposibilitatea realizării unui ciclu Carnot care ar include izoterma de 0 (K) dar nu pune problema atingerii practice a acestei valori. Principiul III arată însă imposibilitatea atingerii temperaturii de 0(K), situaţie enunţată de către Guggenheim astfel: este

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

imposibil ca prin vreun procedeu să se scadă temperatura oricărui sistem la 0 absolut printr-un număr finit de operaţii. Acest enunţ se poate ilustra grafic, în coordonate T-S, prin numărul practic infinit de izoterme şi adiabate prin care s-ar ajunge la 0(K) pornind dintr-o stare arbitrar aleasă (Fig.7.2).

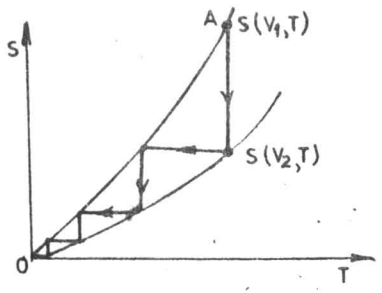


Fig.7.2.

Spre deosebire de principiile I şi II , principiul III al Termodinamicii nu introduce nici-o nouă funcţie de stare. Acest principiu îşi dovedeşte însă utilitatea prin consecinţele sale. Prin anularea la T→0 a derivatelor:

$$\lim_{T\to 0} (\partial S/\partial V)_T = \lim_{T\to 0} (\partial P/\partial T)_V = 0 \qquad (7.6)_1$$

$$\lim_{T\to 0} (\partial S/\partial P)_T = \lim_{T\to 0} (\partial V/\partial T)_P = 0 \qquad (7.6)_2$$

sau:

$$\lim_{T\to 0} P\beta_V = \lim_{T\to 0} V\alpha_P = 0 \qquad (7.7)$$

rezultă că, în stările din vecinătatea temperaturii de 0(K), substanţele îşi pierd proprietăţile de dilatare şi elasticitate, în acord cu rezultatele experimentale.

Printre consecinţele principiului III se stabilesc uneori criterii pentru delimitarea domeniului de valabilitate a unor modele fizice sau teorii. În acest sens rezultă pierderea caracteristicilor modelului de "gaz ideal" la temperaturi tinzând către 0(K). Astfel, conform formulării entropiei în varianta:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$S(V,T) = \nu(c_V \ln T + R\ln v + s_o) \qquad (7.8)$$

se observă că:

$$\lim_{T\to 0} S(T,V) = -\infty \qquad (7.9)$$

în contradicţie cu enunţul formulat de către Planck principiului III. De asemenea, din expresia:

$$S(V,T) = \nu \int_0^T [c_V(T)/T]dT \qquad (7.10)$$

ţinând cont de condiţia de convergenţă a integralei, rezultă:

$$\lim_{T\to 0} [c_V(T)] = 0 \qquad (7.11)$$

rezultat în contradicţie cu condiţia impusă de modelul gazului ideal:

$$c_V = ct \qquad (7.12)$$

Deoarece, aşa cum rezultă din (7.6),

$$\lim_{T\to 0} (\partial P/\partial T)_V = 0 \qquad (7.13)$$

ar însemna că, la temperaturi scăzute, presiunea nu ar mai depinde de temperatură.

În aceste condiţii, se afirmă că faza gazoasă se află în stare de degenerare, gazul devine un gaz degenerat, fenomen explicabil prin statistica cuantică.

Principiul III se poate corela şi cu principiul II prin faptul că, o consecinţă directă a teoremei lui Carnot se referă la imposibilitatea existenţei unui ciclu termodinamic ce ar conţine una din izoterme la valoarea de 0 absolut.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

8. ECHILIBRE SI TRANZIŢII DE FAZĂ

8.1. INTRODUCERE

Prin faza, în Termodinamică, se înţelege o porţiune omogenă a unui sistem, cu proprietăţi identice în toate punctele sale. Această definiţie se poate foarte bine ilustra prin unele exemple concrete. Un vas închis conţine apă şi un amestec de aer şi vapori de apă la partea superioară. Sistemul termodinamic astfel considerat include două faze: una formată din apă lichidă iar cealaltă din amestecul de aer şi vaporii de apă (faza gazoasă). Dacă se adaugă câteva bucăţi de gheaţă în vas, acestea vor forma o a 3-a fază (solidă). Diversele structuri cristaline ale unei substanţe, constituie de asemenea faze diferite. Astfel, diamantul şi grafitul sunt faze solide diferite ale carbonului, sau forme alotrope. Cristalele mixte, obţinute prin recristalizarea unei soluţii de substanţe cu structuri similare, constituie o singură fază (serie continua de cristale mixte).

Trecerea de la o fază la alta se numeşte tranziţie de faza. În condiţii precizate, diferite faze ale aceleiaşi substanţe pot fi în echilibru cu oricare alta cu care sunt în contact. Echilibrul a două faze este posibil numai la o temperatură şi la o presiune definite. Astfel, stările de echilibru pentru două faze vor putea fi descrise într-o diagramă P-T de către curba:

$$P = f(T) \qquad (8.1)$$

3 faze ale unei singure substanţe (solidă, lichidă, gazoasă sau una lichidă şi două solide) pot fi în echilibru numai la o singură valoare, bine precizată, pentru T, respectiv pentru P, valoare care, într-o diagramă de fază P-T, corespunde punctului triplu. Acest punct este situat la intersecţia curbelor de echilibru pentru fazele substanţei luate perechi.

Este cunoscut în termodinamică, în concordanţă cu datele experimentale, că echilibrul a mai mult de 3 faze ale aceleiaşi

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

substanţe, este imposibil.

Tranziţia de la o fază la alta este, în mod obişnuit, însoţită de absorbţie sau degajare de căldură, efect denumit caldura latenta de tranzitie sau, mai simplu, caldura de tranzitie. Astfel de tranziţii sunt denumite tranzitii de faza de ordinul I. Sunt însă posibile şi tranziţii de la o structură cristalină la alta, care nu sunt asociate cu absorbţie sau degajare de căldură. Aceste tranziţii sunt tranzitii de faza de ordinul II şi includ şi tranziţia la o stare supraconductibilă realizată în absenţa vreunui câmp magnetic, cât şi tranziţia specifică celor două stări ale heliului lichid.

8.2. LEGEA FAZELOR

Echilibrele interfazice, în sisteme eterogene, pot fi studiate prin intermediul legii fazelor (Gibbs, 1876). În cadrul sistemelor eterogene, fazele sunt separate prin interfete. La străbaterea acestora, proprietăţile termodinamice variază brusc (în salturi). Echilibrele termodinamice interfazice nu depind de cantitatea de substanţă din fazele aflate în echilibru.

Prin legea fazelor, se stabileşte o relaţie între varianţa sistemului (numărul gradelor de libertate), v, numărul fazelor aflate în echilibru, f, numărul componenţilor din sistem, c şi numărul variabilelor independente (în afară de compoziţie). Acestea din urmă, în termodinamica fenomenologică, sunt maximum 2(P şi T):

$$v = c - f + 2 \qquad (8.2)$$

Varianţa unui sistem (numărul gradelor de libertate) reprezintă numărul parametrilor intensivi (P, T şi compoziţie) prin intermediul cărora se poate defini complet starea sistemului la echilibru sau numărul de parametri care pot fi modificaţi în mod independent fără schimbarea numărului de faze.

Numărul componenţilor din sistem reprezintă numărul minim de substanţe (specii chimice distincte) din care se poate constitui sistemul. Dacă între substanţe au loc şi reacţii chimice, c se determină prin scăderea din numărul total de

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

specii chimice a numărului de reacţii posibile dintre acestea. Acest fapt se justifică prin posibilitatea exprimării unui component dintr-o reacţie în funcţie de ceilalţi, ca o necunoscută dintr-o ecuaţie algebrică.

În condiţiile în care echilibrul interfazic se realizează izoterm sau izobar, numărul acestor variabile se reduce cu 1 în relaţia legii fazelor.

Pentru demonstrarea relaţiei matematice a legii fazelor, se face o analiză matematică a numărului de relaţii dintre mărimile implicate şi a numărului de variabile. Într-un sistem de ecuaţii numărul variabilelor independente este egal cu diferenţa dintre numărul total de variabile şi numărul de ecuaţii dintre acestea. În cazul când c componenţi sunt conţinuţi în f faze, compoziţia fiecărei faze este determinată de c-1 parametri de concentraţie (între concentraţii existând o relaţie de legătură, de exemplu: $\sum X_i = 1$). Pentru cele f faze, numărul parametrilor este f(c-1)+2.

Numărul de ecuaţii (care reprezintă şi numărul condiţiilor de echilibru) se poate stabili prin faptul că, la echilibru, potenţialele chimice ale celor c componenţi distribuiţi în cele f faze, devin egale. În acest mod se evaluează c(f-1) ecuaţii. Prin scăderea acestora din numărul variabilelor, rezultă eçuaţia prin care se exprimă legea fazelor (ecuaţia 8.2).

Numărul maxim de faze aflate în echilibru atunci când v=0 este: $f_{max} = c + 2$. Pentru c=1 rezultă $f_{max} = 3$, număr estimat mai înainte pentru punctul triplu al unei substanţe.

8.3. CONDIŢII DE ECHILIBRU INTERFAZIC

Pentru ca fazele unui sistem să-şi păstreze echilibrul stabilit între ele, trebuie îndeplinite anumite condiţii astfel încât să nu se realizeze transfer de masă interfazic (ca efect final)

Energia totală, volumul total şi numărul total de particule dintr-un sistem aflat în echilibru interfazic trebuie să rămână constante atâta timp cât se menţine echilibrul (condiţii de conservare):

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\sum U_i = U; \quad \sum V_i = V; \quad \sum N_i = N \tag{8.3}$$

Fazele sistemului considerat pot schimba atât energie (căldură) cât şi lucru mecanic şi particule. Dacă sistemul este izolat adiabatic de mediul exterior, va evolua către o stare de echilibru care, în conformitate cu principiul II al termodinamicii va corespunde unei entropii maxime:

$$dS = \sum dS_i = 0 \tag{8.4}$$

şi

$$d^2S = \sum d^2S_i < 0 \tag{8.5}$$

Rezultă:

$$dS = \sum (\partial S_i / \partial U_i)_{V_i,N_i} dU_i + \sum (\partial S_i / \partial V_i)_{U_i,N_i} dV_i +$$

$$+ \sum (\partial S_i / \partial N_i)_{U_i,V_i} dN_i = 0 \tag{8.6}$$

Deoarece U_i, V_i şi N_i sunt variabile independente, rezultă:

$$\sum (\partial S_i / \partial U_i)_{V_i,N_i} = 0 \tag{8.7}$$

$$\sum (\partial S_i / \partial V_i)_{U_i,N_i} = 0 \tag{8.8}$$

$$\sum (\partial S_i / \partial N_i)_{U_i,V_i} = 0 \tag{8.9}$$

sau:

$$\sum (1/T_i)_{V_i,N_i} = 0 \tag{8.10}$$

$$\sum (P_i/T_i)_{U_i,N_i} = 0 \tag{8.11}$$

$$-\sum (G_i/T_i)_{U_i,V_i} = 0 \tag{8.12}$$

Pentru un sistem bifazic, monocomponent, condiţiile de mai înainte devin condiţiile particulare:

$$T_1 = T_2 \tag{8.13}$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$P_1 = P_2 \qquad (8.14)$$

$$\mu_1 = \mu_2 \qquad (8.15)$$

care înseamnă, respectiv: condiţia de realizare a echilibrului termic, (8.13), condiţia de realizare a echilibrului mecanic, (8.14) şi condiţia de realizare a echilibrului chimic, (8.15).

Starea de echilibru termodinamic pe ansamblul sistemului se realizează atunci când sunt îndeplinite simultan condiţiile celor 3 echilibre parţiale: termic, mecanic şi chimic.

8.4. CRITERII DE STABILITATE ALE ECHILIBRELOR INTERFAZICE

Relaţia (8.4) de realizare a echilibrului interfazic într-un sistem termodinamic, reprezintă o condiţie de valoare extremă pentru entropie. Aceasta se realizează concomitent cu condiţia (8.5), condiţie care generează criteriile de stabilitate ale stărilor de echilibru interfazic.

Din punct de vedere al stabilităţii, stările de echilibru se pot clasifica în stari de echilibru stabil, instabil şi metastabil. În starea de echilibru stabil, sistemul rămâne atâta timp cât nu se modifică parametrii externi. Dacă aceşti parametri se modifică temporar, sistemul lăsat liber după modificare va evolua către starea de echilibru iniţială. Prin modificarea parametrilor externi, sistemul aflat într-o stare instabilă nu mai revine la starea iniţială dacă este lăsat liber după modificare. Într-o stare de echilibru metastabil, sistemul se poate menţine un timp oarecare dar nu indefinit.

Inegalitatea (8.5) se poate dezvolta astfel:

$$d(\partial S/\partial U)_V dU + d(\partial S/\partial V)_U dV < 0 \qquad (8.16)$$

$$d(1/T)dU + d(P/T)dV < 0 \qquad (8.17)$$

$$-(1/T^2)dUdT + (1/T)dPdV - (P/T^2)dVdT < 0 \qquad (8.18)$$

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$-(1/T)(dU + PdV)dT + dPdV < 0 \qquad (8.19)$$

$$-dSdT + dPdV < 0 \qquad (8.20)$$

Din ultima inegalitate, rezultă pentru starea de echilibru termodinamic, următoarele condiţii:

1) La T=ct, $(\partial V/\partial P)_T < 0$ sau $\beta_T = -(1/V)(\partial V/\partial P)_T > 0$ (8.21)

adică, la temperatură constantă, coeficientul de compresibilitate este pozitiv (stabilitate mecanică);

2) La S=ct, $(\partial V/\partial P)_S < 0$ sau $\beta_S = -(1/V)(\partial V/\partial P)_S > 0$ (8.22)

deci şi coeficientul de compresibilitate izoentropic este pozitiv;

3) La V=ct sau P=ct, $(\partial S/\partial T)_V > 0$ sau $C_V = T(\partial S/\partial T)_V > 0$ (8.23)

$$(\partial S/\partial T)_P > 0 \text{ sau } C_P = T(\partial S/\partial T)_P > 0 \qquad (8.24)$$

capacităţile calorice fiind deci, pozitive.

Condiţia de stabilitate termodinamică a unei faze 1 în raport cu o fază 2, la T şi P constante, rezultă şi din condiţia potenţialului Gibbs de a fi o funcţie de minim ($dG_{T,P} \leq 0$):

$$G^{(1)} < G^{(2)} \qquad (8.25)$$

Dacă o fază nu este stabilă termodinamic, aceasta poate exista totuşi ca fază metastabilă dacă îndeplineşte condiţia de stabilitate mecanică. În Fig.8.1. sunt reprezentate dependenţele G = f(T) pentru o substanţă oarecare aflată în stările solidă şi respectiv, lichidă.
Cele două curbe se intersectează într-un punct P la temperatura de topire. În acest punct, $G^{(s)} = G^{(l)}$. La temperaturi mai mici decât temperatura de topire, $G^{(s)} < G^{(l)}$ şi este stabilă faza

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

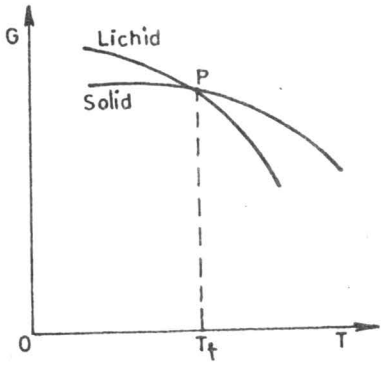


Fig.8.1.

solidă, iar la temperaturi mai mari decât temperatura de topire, $G^{(l)} < G^{(s)}$ şi este stabilă faza lichidă.

8.5. EVAPORAREA, SUBLIMAREA ŞI CONDENSAREA

8.5.1. Prezentare generală

Lichidele şi solidele conţin, la o anumită temperatură, un anumit număr de molecule, a căror energie este suficientă pentru a depăşi valoarea energiei de atracţie a altor molecule. În acest caz, moleculele cu energie mai mare pot părăsi suprafaţa lichidului sau solidului şi trec în faza gazoasă. Trecerea unui lichid în fază gazoasă este denumită vaporizare sau evaporare iar trecerea unui solid în fază gazoasă este denumită sublimare. Toate solidele sublimează într-o anumită măsură, fără excepţie. În cazul anumitor substanţe, cum ar fi CO_2, sublimarea se realizează într-o măsură apreciabilă, iar în cazul altor substanţe aceasta poate fi nesemnificativă la temperaturi obişnuite.

În cazul vaporizării şi sublimării, moleculele cu vitezele cele mai mari părăsesc lichidul, respectiv solidul. Ca efect al acestui fenomen, energia medie a moleculelor rămase scade, iar faza condensată se răceşte. Pentru a menţine constantă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

temperatura unei substanţe care se vaporizează sau sublimează, trebuie furnizată acesteia o cantitate de căldură care, pentru unitatea de masă transformată în vapori la T=ct, este denumită căldura specifică de vaporizare sau de sublimare.

La condensare, căldura de vaporizare este restituită lichidului care se încălzeşte. Acelaşi fenomen are loc şi în cazul desublimării.

Să considerăm o stare de echilibru realizată între un lichid şi vaporii săi într-un vas închis etanş, parţial umplut cu lichid şi vidat în spaţiul de deasupra acestuia. În timpul evaporării, acest spaţiu se va umple cu molecule care, având o mişcare haotică, ciocnesc suprafaţa lichidului şi o parte a acestora se vor întoarce în faza lichidă. Numărul de molecule care trec în unitatea de timp în faza lichidă este proporţional cu numărul de ciocniri cu suprafaţa lichidului iar acesta este proporţional cu concentraţia moleculelor în faza gazoasă, n (numărul moleculelor din unitatea de volum, n = N/V) şi creşte cu creşterea presiunii P. Vaporizarea este însoţită deci de procesul invers, al tranziţiei moleculelor din faza gazoasă în cea lichidă, intensitatea acestuia crescând cu creşterea densităţii moleculelor în spaţiul de deasupra lichidului.

Atunci când se atinge o anumită valoare a presiunii (la o temperatură dată), numărul moleculelor care ies din lichid va fi egal cu acela al moleculelor care se întorc în acesta. Începând cu acest moment, densitatea vaporilor nu se mai modifică. Se stabileşte astfel un echilibru dinamic între lichid şi vaporii săi care se va menţine până la modificarea valorilor volumului sau temperaturii sistemului. Vaporii aflaţi în echilibru cu lichidul din care provin se numesc vapori saturaţi. Presiunea la care are loc acest echilibru este presiunea vaporilor saturaţi.

Numărul moleculelor ce părăsesc lichidul în unitatea de timp creşte rapid cu temperatura, iar numărul moleculelor care ciocnesc suprafaţa lichidului depinde de temperatură în mai mică măsură (prin intermediul $\langle v \rangle$ este proporţional cu $T^{1/2}$). Cu creşterea temperaturii, echilibrul interfazic este perturbat şi pentru un anumit timp, fluxul moleculelor în direcţia lichid → →vapori va fi mai mare decât cel din direcţia opusă. Această

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

tendință se menține până când creșterea presiunii conduce la stabilirea unui echilibru dinamic între cele două fluxuri. Astfel, presiunea la care echilibrul dinamic se stabilește între lichid și vaporii săi (de exemplu, la valoarea presiunii vaporilor saturați), depinde de temperatură. Forma acestei dependențe este cea prezentată în Fig.8.2. și are ca punct terminus valorile punctului critic.

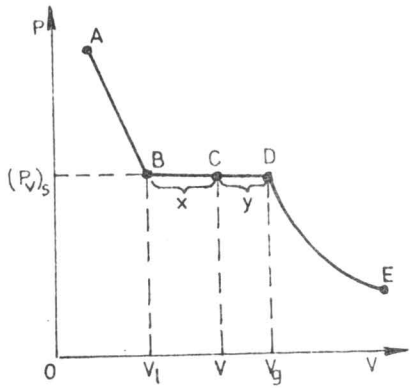


Fig.8.2.

Dacă se mărește volumul vasului, presiunea vaporilor va scădea și echilibrul va fi perturbat. Ca efect, o nouă cantitate de lichid se va transforma în vapori pentru a restabili valoarea presiunii acestora la temperatura dată. În mod similar, micșorarea volumului va conduce la transformarea unei cantități de vapori în lichid.

Cele arătate despre echilibrul interfazic L-V pot fi extinse și la echilibrul interfazic S-V. Pentru cele mai multe solide, cum ar fi metalele de exemplu, presiunea vaporilor la temperaturile obișnuite este atât de mică, încât nu poate fi detectată nici cu cele mai sensibile instrumente.

8.5.2. Echilibrul dintre lichid și vaporii săi saturați

Să considerăm comprimarea unei substanțe la temperatură constantă. Să presupunem că această substanță este inițial

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

gazoasă. Presiunea gazului va creşte cu micşorarea volumului (Fig.8.2).

Atunci când se ajunge la o anumită valoare, V_g, presiunea nu se mai modifică iar substanţa nu mai constituie o singură fază (omogenă), o parte din gaz se transformă în lichid (condensare). Substanţa se separă în două faze: lichidă şi gazoasă. O micşorare în continuare a valorii este însoţită de o condensare a gazului la presiunea constantă, $(P_v)_s$, presiunea vaporilor saturaţi. După ce condensarea fazei gazoase se termină (la valoarea V_l a volumului), o micşorare mai departe a volumului este însoţită de o creştere rapidă de presiune.

Fig.8.2

În Fig.8.2, V_g este valoarea volumului ocupat de substanţă în starea gazoasă la presiunea $(P_v)_s$, iar V_l reprezintă volumul substanţei în starea lichidă la aceeaşi valoare a presiunii. La o valoare intermediară a volumului, V, o parte a substanţei de masă m_l se va transforma în lichid iar o altă parte de masă m_v va rămâne în stare de vapori. Pentru a exprima raportul m_l/m_v, se notează mai întâi volumul unităţii de masă cu V'. Astfel, dacă masa substanţei este m, volumele specifice ale vaporilor saturaţi şi lichidului la presiunea $(P_v)_s$ vor fi:

$$V'_v = V_g/m \quad şi \quad V'_l = V_l/m \tag{8.26}$$

În starea în care masele fazei lichide şi fazei de vapori, sunt m_l, respectiv m_v, lichidul va ocupa volumul $V'_l m_l$ iar vaporii determinaţi volumul $V'_v m_v$. Suma acestora va fi volumul V:

$$V = V'_l m_l + V'_v m_v \tag{8.27}$$

Introducând în această expresie valorile din (8.26) şi substituind suma $m_l + m_v = m$, se obţine:

$$V = (V_l m_l)/(m_l+m_v) + (V_g m_g)/(m_l+m_v) \tag{8.28}$$

de unde:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$m_l/m_v = (V_g-V)/(V-V_l) = y/x \qquad (8.29)$$

Astfel, raportul dintre masele lichidului şi vaporilor saturaţi într-o stare bifazică a sistemului, este egal cu raportul segmentelor în care punctul stării respective împarte porţiunea orizontală a izotermei.

Trebuie subliniat faptul că, la temperatură depărtată de cea critică, diferenţa dintre volumele lichidului şi vaporilor săi este mai mare decât indică Fig.8.2. De exemplu, volumul specific al vaporilor de apă saturaţi la 100 ^{o}C este de 1600 ori mai mare decât acela al apei lichide la aceeaşi temperatură.

Într-o diagonală P-V, porţiunea orizontală a unei izoterme, corespunde stărilor de echilibru dintre lichid şi vaporii săi saturaţi. Acest aspect este comun pentru toate stările bifazice: porţiunea orizontală corespunde celor două faze ale sistemului descrise de variabilele P şi V.

Punctele limită ale acestei porţiuni orizontale corespund unor volume V_1 şi V_2 ocupate de substanţă în prima şi în cea de-a doua fază. Aceste faze pot fi una lichidă şi una a vaporilor saturaţi, sau una lichidă iar cealaltă solidă sau două faze cu structuri cristaline deiferite ale aceleiaşi substanţe. În toat cazurile, se poate scrie o relaţie similară cu (8.29):

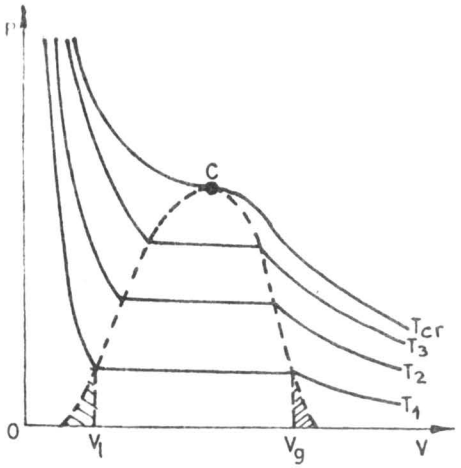
$$m_1/m_2 = (V_2-V)/(V-V_1) \qquad (8.30)$$

unde m_1 şi m_2 sunt masele substanţelor în prima şi în cea de-a doua fază.

8.5.3. Starea critică.

Fig.3 prezintă izoterme pentru câteva valori de temperatură. Porţiunile orizontale ale izotermei se micşorează cu creşterea temperaturii până în punctul C la temperatura T_{cr} denumită critică. Diferenţa dintre volumele specifice se micşorează de asemenea şi odată cu aceasta şi diferenţa dintre densitatea lichidului şi vaporii săi saturaţi.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro



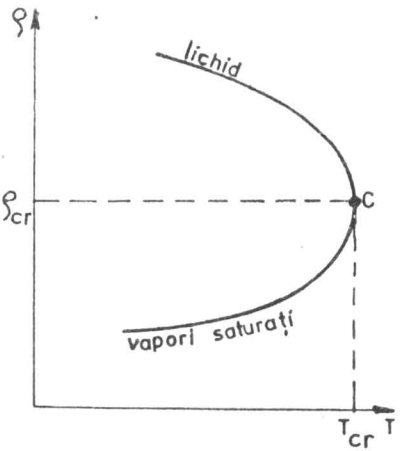


Fig.8.3 Fig.8.4

Această ultimă diferență dispare complet la temperatura critică. Simultan, orice diferență dintre oricare mărimi ale lichidului și vaporilor săi dispar în punctul C. Dependența dintre densitatea unui lichid și a vaporilor săi saturați și temperatură este arătată în Fig.8.4. Puncul C reprezintă limita la care tind porțiunile orizontale ale izotermelor atunci când temperatura tinde către valoarea sa critică, T_{cr}, și se numește punct critic.

Starea ilustrată prin acest punct este cunoscută ca stare critică a unei substanțe. Volumul V_{cr}, presiunea P_{cr} și temperatura T_{cr} corespunzătoare stării critice sunt denumite mărimi critice (parametri termodinamici critici). Punctul C este un punct de inflexiune al izotermei critice.

O tangentă la izoterma critică în punctul C este paralelă cu axa volumelor.

Se poate observa din Fig.8.3 faptul că presiunea vaporilor saturați crește cu temperatura și atinge valoarea P_{cr} la temperatura critică. La temperaturile situate peste valoarea critică, noțiunea de vapori saturați își pierde semnificația. De aceea curba dependenței de temperatură a presiunii vaporilor saturați, $(P_v)_s = f(T)$ se termină în punctul critic.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Dacă se unesc punctele extreme ale porţiunilor orizontale ale izotermelor (Fig.8.3), acestea formează o curbă ce delimitează regiunea stărilor bifazice ale unei substanţe. La temperaturi peste valorile critice, o substanţa este omogenă la orice presiune. La astfel de temperaturi, o substanţă nu poate fi lichefiată, indiferent de valorile presiunii la care poate fi supusă.

Noţiunea de temperatură critică a fost introdusă pentru prima dată în 1860 de către D.Mendeleev. Acesta a numit-o temperatură absolută de fierbere a unui lichid şi a considerat-o ca o valoare la care forţele de coeziune dintre molecule dispar iar lichidul se transformă în vapori indiferent de presiunea şi volumul pe care îl ocupă.

Curba ce delimitează regiunea critică şi porţiunea din stânga a izotermei critice faţă de punctul C, determină pe diagrama P-V trei regiuni distincte (Fig.8.5). În regiunea l substanţa este un lichid omogen, în regiunea l-v, substanţa este în stări bifazice lichid + vapori, iar în regiunea g, substanţa este în stare gazoasă omogenă.

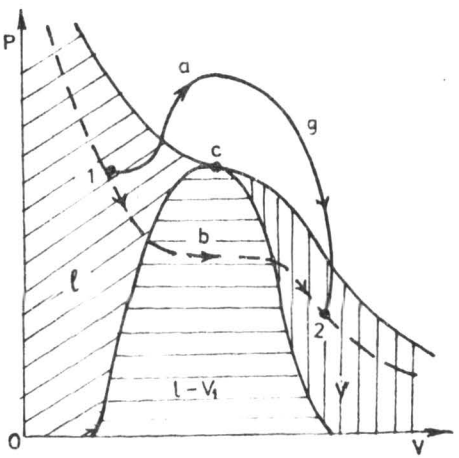


Fig.8.5

În ultima regiune se poate delimita o zonă v situată sub izoterma critică, denumită zona de vapori. Orice stare din

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

această zonă diferă de celelalte stări gazoase prin faptul că, în urma unor comprimări izoterme, substanţa aflată în această zonă nu poate fi lichefiată .

În mod obişnuit însă, regiunea fazei gazoase nu se împarte în zona gaz şi zona vapori.

După cum se observă din Fig.8.5, se poate selecta un proces 1-2 pe calea a, astfel încât substanţa să treacă din starea lichidă 1 în starea gazoasă (sau invers) fără a se separa în două faze. În acest caz, substanţa rămâne omogenă în tot cursul procesului de tranziţie.

Procesul cu tranziţie bifazică poate urma o cale b între stările 1 şi 2.

8.5.4. Vapori suprasaturaţi şi lichid supraîncălzit

Fig.8.6 ilustrează câteva izoterme van der Waals. O caracteristică a acestor izoterme este faptul că, la valori de temperatură ce nu depăşesc valoarea critică, prezintă 3 valori diferite ale volumului substanţei, corespunzând unei singure valori a presiunii. Izotermele reale din Fig.8.3 nu au o astfel de formă în "S" ci o porţiune orizontală în aceeaşi regiune. În Fig.8.7 se prezintă suprapus câte o izotermă din fiecare tip.

Ecuaţia de stare van der Waals descrie forma izotermelor mai bine la volume mai mari decât V_g. La valori mai mici ca V_l, forma izotermei reale este de asemenea aproximativ bine redată de ecuaţia menţionată. Astfel, această ecuaţie este aplicabilă cu bune rezultate atât fazei gazoase cât şi celei lichide. Cele două tipuri de izoterme coincid deci în stările monofazice ale unei substanţe, în timp ce în stările bifazice sunt cu totul diferite: Fig.8.7, zonele haşurate 1 şi 2.

Separarea în două faze se poate explica prin lipsa de stabilitate a stărilor omogene corespunzătoare curbei 1-2-3-4 din Fig.8.8. Instabilitatea stărilor cuprinse între punctele 2 şi 3 devine evidentă dacă se consideră că derivata dP/dV este pozitivă în această porţiune a curbei. Din această cauză, o

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

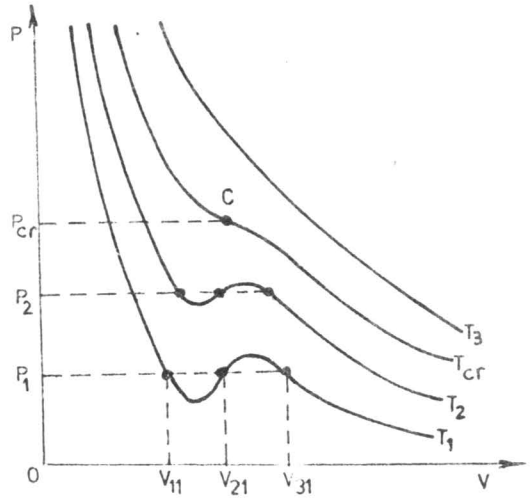


Fig.8.6

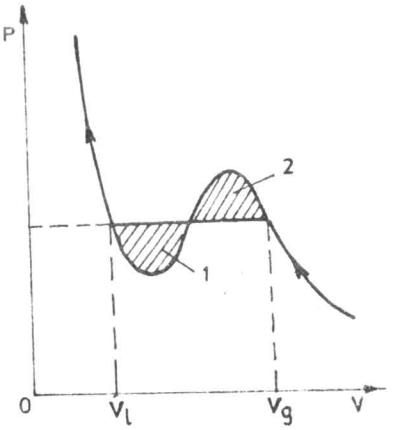


Fig.8.7

substanţă care ar putea trece consecutiv prin stările 2 şi 3 va avea proprietăţi cu totul neobişnuite: o creştere a volumului gazului ar putea fi însoţită de o creştere a presiunii faţă de o reducere, cum ar fi normal, a acesteia.

Derivata dP/dV este negativă pe porţiunile 1-2 şi 3-4 ale transformării izoterme, astfel încât, pe aceste porţiuni curba poate fi reală. Într-adevăr, în anumite condiţii, stările corespunzătoare acestor porţiuni pot fi atinse. În realitate, acestea nu sunt însă stări stabile. Este suficient, de exemplu, să se adauge o particulă de praf în starea de vapori A, pentru ca substanţa să se transforme în două faze şi să treacă în starea B. Astfel de stări sunt denumite stari metastabile. Substanţa aflată în stări cuprinse între 1 şi 2 reprezintă un lichid supraincalzit iar în stările dintre 3 şi 4 reprezintă vapori suprasaturati.

La temperaturi suficient de scăzute, partea inferioară a izotermelor van der Waals poate intersecta axa volumelor, trecând într-o regiune a presiunilor negative. O substanţă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

aflată într-o astfel de situație este într-o stare tensionată. Astfel de stări pot fi realizate în anumite condiții. Porțiunea 5-6 a izotermei inferioare din figură corespunde unui lichid supraîncălzit iar porțiunea 6-7 unui lichid tensionat. Dacă

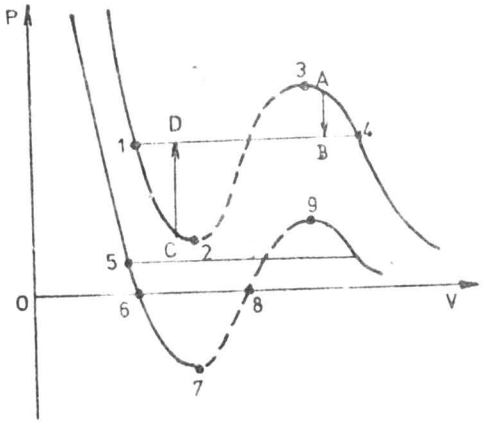


Fig.8.8

substanța aflată în faza de vapori nu conține nici-o impuritate, condensarea sa în lichid nu poate să înceapă. Pentru a se forma o picătură, un număr mare de molecule trebuie să se apropie simultan la o distanță corespunzătoare stării lichide, situație puțin probabil să se realizeze. Pentru începerea condensării, prezența unor așa numiți centri de condensare este necesară pentru a capta moleculele ce se deplasează în preajma lor și să le transfere în faza condensată. Pot constitui centri de condensare particulele de praf, picăturile mici de lichid și în mod deosebit particulele încărcate cu sarcini electrice (ioni). Dacă vaporii nu conțin particule străine sau ioni, se pot afla la o presiune ce depășește valoarea presiunii vaporilor saturați la o temperatură dată. Această stare este metastabilă: este suficient să apară un centru de condensare pentru ca starea vaporilor saturați să fie perturbată și substanța să treacă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

într-o stare bifazică.

Practic, vapori suprasaturaţi se pot obţine prin supunerea unor vapori nesuprasaturaţi la o destindere bruscă. Aceasta se va realiza fără schimb de căldură cu mediul înconjurător şi va fi însoţită de răcirea vaporilor. Un astfel de proces este utilizat în "camera cu ceaţă Wilson", dispozitiv întrebuinţat la observarea traiectoriilor particulelor încărcate electric. Aerul conţinut în camera Wilson, saturat cu vapori de apă sau alcool, este destins brusc. Efectul constă în răcirea aerului şi transformarea vaporilor în vapori suprasaturaţi. Particulele care străbat incinta ionizează moleculele de-a lungul traiectoriei lor şi vaporii suprasaturaţi condensează în jurul moleculelor astfel ionizate, formând picături fine dar vizibile.

Condiţiile de obţinere a unui lichid supraîncălzit se pot realiza printr-un proces invers celui de obţinere de vapori suprasaturaţi. Dacă unui lichid aflat la temperatura de fierbere i se adaugă particule străine, cum ar fi nisip sau bule de gaz, lichidul se vaporizează (fierbe) rapid. Dacă din lichid sunt îndepărtate impurităţile şi gazele dizolvate, acesta poate fi adus prin încălzire într-o stare cu presiunea sub valoarea corespunzătoare vaporilor saturaţi, la temperatura dată, fără să fiarbă: s-a obţinut starea de lichid supraîncălzit. Starea de lichid supraîncălzit este o stare metastabilă. Este suficient să se introducă o particulă de nisip într-un astfel de lichid pentru ca acesta să fiarbă trecând într-o stare bifazică stabilă (tranziţia C-D din Fig.8.8).

Un lichid tensionat, cum este mercurul de exemplu, se poate obţine astfel: se scufundă un tub lung de sticlă, închis la un capăt, în mercur şi după ce se scoate cu capătul închis în sus, se lasă cu atenţie să curgă din mercurul din tub astfel încât poate să rămână în tub o coloană mai lungă de 760 mm. În acest fel, se poate păstra în tub o coloană de mercur nu numai datorită presiunii atmosferice, dar şi datorită coeziunii interatomice. Mercurul din tub va fi în stare tensionată, sub o "presiune negativă".

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Tranziţia unei substanţe cristaline în stare lichidă are loc la o temperatură definită pentru fiecare substanţă şi necesită un anumit consum de căldură, caldura de topire.

Dacă o substanţă aflată iniţial în stare cristalină primeşte aceeaşi cantitate de căldură în fiecare secundă, temperatura sa se va modifica aşa cum se arată în Fig.8.9.

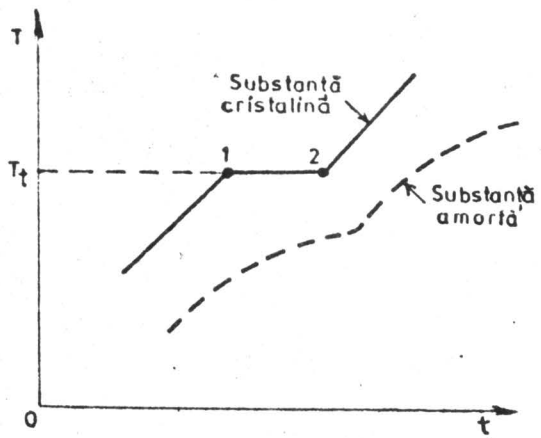


Fig.8.9

Atunci când se atinge o valoare T_t (punctul 1), temperatura substanţei nu se va mai modifica deşi se continuă primirea de căldură. Din punctul 1 începe procesul de topire, în decursul căruia substanţa solidă se transformă treptat în lichid. După topirea întregii cantităţi de substanţă (punctul 2), temperatura lichidului obţinut prin topire va începe să crească.

Curba de încălzire a unei substanţe amorfe este diferită (curba punctată din Fig.8.9), temperatura acesteia crescând continuu prin încălzire uniformă. Substanţele amorfe nu au o temperatură de tranziţie la faza lichidă bine definită. Această tranziţie se realizează treptat şi nu prin salturi. Se poate indica numai un interval de temperatură în care are loc înmuierea substanţei solide amorfe. Explicaţia acestei situaţii

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

se poate baza pe faptul că substanţele amorfe şi lichidele diferă numai prin gradul de mobilitate al moleculelor, cele dintâi fiind considerate ca lichide subrăcite.

Temperatura de topire depinde de presiune. Astfel, tranziţia de la starea cristalină la starea lichidă apare în condiţii bine definite, caracterizate prin valori determinate de presiune şi temperatură. O curbă de topire în diagrama „P-T, corespunde unor perechi de valori ale acestor variabile. Curba de topire este foarte înclinată (abruptă), ilustrând o influenţă totuşi mică a presiunii asupra temperaturii de topire. Pentru a modifica, de exemplu, temperatura de topire a gheţii cu 1K, presiunea trebuie modificată cu 132 at.

Un punct situat pe curba de topire, determină condiţiile în care fazele cristalină şi lichidă pot fi în echilibru una cu alta. Un astfel de echilibru interfazic este posibil să se realizeze cu un anumit raport între masele lichidului şi cristalelor, de exemplu la valorile volumului sistemului situate între limitele mV'_s şi mV'_l, unde m este masa sistemului iar V'_s şi V'_l sunt volumele specifice ale celor două faze. Prin urmare, într-o diagramă P-V, porţiunea orizontală a curbei de încălzire corespunde în fiecare punct curbei de topire (Fig.8.10).

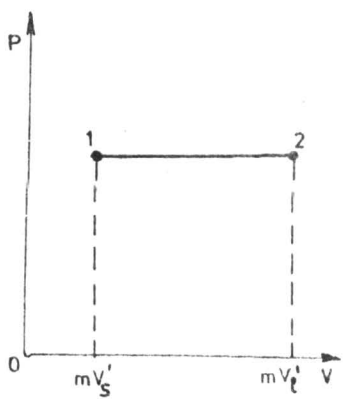


Fig.8.10

Deoarece substanţa aflată între punctele 1 şi 2 are aceeaşi temperatură, linia 1-2 este o porţiune dintr-o izotermă

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

corespunzând unor stări bifazice (comparabilă cu porţiunile orizontale ale izotermelor din Fig.8.3).

Procesul de cristalizare este un proces invers celui de topire. Atunci când un lichid este răcit la o temperatură la care fazele solidă şi lichidă se pot afla în echilibru la o presiune dată, o creştere simultană a unor microcristale începe în jurul unor centre de nucleatie sau de cristalizare. Creşterea continuând, cristalele separate se vor uni la un moment dat, formând un solid policristalin. Particule solide imersate în lichid pot constitui centre de cristalizare. Un lichid lipsit de astfel de particule, poate fi răcit până sub punctul de îngheţ fără a cristaliza. Starea unui astfel de lichid subrăcit este metastabilă. Este suficientă introducerea unei singure particule solide într-un astfel de lichid pentru apariţia cristalelor ce vor fi în echilibru cu restul masei lichidului la temperatura de echilibru. Uneori, printr-o subrăcire avansată, mobilitatea moleculelor lichidului este foarte redusă, încât o astfel de stare metastabilă poate fi conservată un timp îndelungat. În această situaţie, lichidul are o fluiditate foarte mică, fiind ca un solid amorf. Procesul de cristalizare are loc cu eliberarea aceleiaşi cantităţi de căldură absorbite la topire.

8.7. ECUAŢIA CLAUSIUS-CLAPEYRON

Două faze oarecare ale unei substanţe pot fi în echilibru numai la o presiune bine definită, a cărei mărime depinde de temperatură. Se poate obţine o expresie generală a acestei dependenţe apelând la entropie. În acest scop, se consideră un ciclu Carnot parcurs de o substanţă formată din două faze aflate în echilibru. Într-o diagramă P-V, ciclul Carnot pentru un sistem bifazic are forma prezentată în Fig.8.11, în cazul în care temperaturile celor două rezervoare (surse) de căldură diferă prin valori foarte mici, $\Delta T \to 0$. Punctele 1 şi 2 semnifică poziţiile extreme ale porţiunii orizontale ale izotermei T. Stările 1 şi 2 sunt stări monofazice. Toate punctele intermediare reprezintă stări bifazice diferind între ele prin distribuţia masei substanţei între aceste faze.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

Procesul izoterm A→B semnifică o tranziție de fază pentru o anumită masă m de substanță. Volumul substanței transformate se

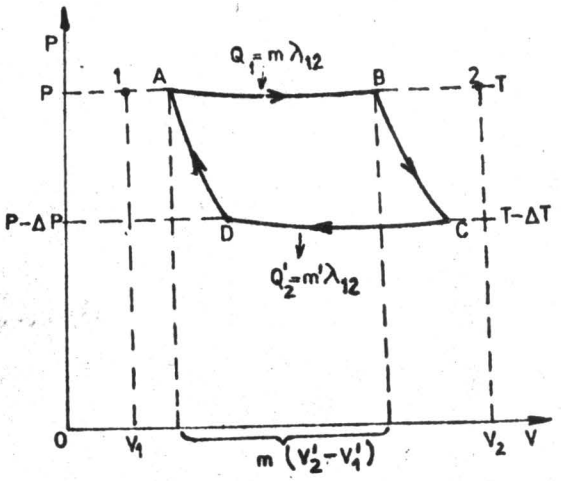


Fig.8.11

mărește cu $m(V_2' - V_1')$, volumele fiind cele specifice. Pentru ca o astfel de tranziție să aibă loc trebuie primită de către substanță căldura $Q_1 = m\lambda_{12}$ (λ_{12} reprezintă căldura specifică absorbită în tranziția de la starea 1 la starea 2 la temperatura T). Căldura Q_1 reprezintă efectul termic pe care sistemul îl primește pe parcursul unui ciclu de la sursa caldă. Căldura $Q_2' = m'\lambda_{12}'$ (λ_{12}'- căldura specifică a tranziției 1-2, la temperatura $T - \Delta T$, m'- masa substanței supuse tranziției C→D) reprezintă efectul termic în cursul căruia se cedează această căldură sursei reci în cursul transformării C→D. m' ≠ m deoarece o anumită masă din substanța considerată urmează și tranziții de fază pe parcursul proceselor adiabatice B→C și D→A.

Pe porțiunea izotermă A-B, entropia sistemului crește cu valoarea $\Delta S_1 = Q_1/T$ iar pe porțiunea izotermă C-D, entropia variază cu valoarea $\Delta S_2 = -Q_2'/(T-\Delta T)$. Entropia nu se modifică pe parcursul proceselor B→C și D→A. Pe întregul ciclu, variația totală de entropie este zero. Astfel:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

$$\Delta S_1 + \Delta S_2 = Q_1/T - Q_2'/(T-\Delta T) = 0 \qquad (8.31)$$

de unde rezultă:

$$(Q_1 - Q_2')T = Q_1\Delta T \qquad (8.32)$$

Diferența $Q_1 - Q_2'$ reprezintă lucrul mecanic efectuat pe parcursul unui ciclu și este egal cu aria ciclului. Această arie se poate aproxima cu $m(V_2' - V_1')\Delta P$ și se obține:

$$Q_1 - Q_2' \approx m(V_2' - V_1')\Delta P \qquad (8.33)$$

În condițiile în care $\Delta P \to 0$ (când $\Delta T \to 0$), expresia (8.33) poate fi scrisă ca o egalitate. Substituind (8.33) în (8.32) și $m\lambda_{12}$ în loc de Q_1, rezultă:

$$m(V_2' - V_1')T\Delta P \approx m\lambda_{12}\Delta T \qquad (8.34)$$

sau:

$$\Delta P/\Delta T \approx \lambda_{12}/[T(V_2' - V_1')] \qquad (8.35)$$

În fine, trecând la limita $\Delta T \to 0$, se ajunge la:

$$dP/dT = \lambda_{12}/[T(V_2' - V_1')] \qquad (8.36)$$

Această expresie reprezintă ecuația Clausius - Clapeyron și arată dependența derivatei derivatei cu temperatura a presiunii de echilibru de căldura specifică de tranziție, de temperatura de tranziție și de volumele specifice ale fazelor la echilibru. Semnul derivatei dP/dT depinde de semnul diferenței volumelor specifice și de cel al λ_{12}. În procesul de transformare în vapori a unui lichid sau a unui solid, volumul crescând, $dP/dT>0$ pentru curbele de vaporizare sau sublimare: creșterea temperaturii conduce la creșterea valorii presiunii de echilibru. De obicei, volumul substanțelor crește și la topire, astfel încât, $dP/dT>0$ și pentru acest din urmă proces (creșterea presiunii conduce la creșterea valorii punctului de topire. Pentru unele substanțe, cum ar fi și apa, volumul fazei lichide este mai mic decât cel al fazei solide . În acest caz, $dP/dT<0$ și o creștere a presiunii este urmată de o scădere a temperaturii de topire. În acest fel se poate topi gheața prin

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

creşterea presiunii, fără a i creşte şi temperatura peste 0 ^{o}C.

Temperatura de tranziţie a unei anumite structuri cristaline în alta va fi mai mare sau mai mică după o anumită creştere de presiune, în funcţie de valorile volumelor specifice ale fazelor.

Pentru cazul particular al echilibrului de fază l-v, introducând unele consideraţii simplificatoare, cum ar fi $V_g \gg V_l$ şi $PV = \nu RT$, ecuaţia Clausius -Clapeyron devine:

$$dP/dT = \lambda_v/[T(V_g - V_l)] \approx \lambda_v/(TV_g) = \lambda_v/(\nu RT^2/P) \quad (8.37)$$

sau:

$$d(\ln P)/dT = \lambda_v/(\nu RT^2) \quad (8.38)$$

care se poate integra şi rezultă:

$$\ln(P_2/P_1) = \int_{T_1}^{T_2} [\lambda_v/(\nu RT^2)]dT \quad (8.39)$$

şi care, în ipoteza $\lambda_v \neq f(T)$ devine:

$$\ln(P_2/P_1) = [\lambda_v/(\nu R)](1/T_1 - 1/T_2) \quad (8.40)$$

Expresia (8.40) permite obţinerea λ_v atunci când se cunosc perechi de valori ale temperaturii şi presiunii tranziţiei de fază.

8.8. PUNCTUL TRIPLU AL UNEI SUBSTANŢE. DIAGRAMA DE FAZĂ COMPLETĂ

Se consideră o substanţă în fază lichidă, aflată în echilibru cu vaporii săi saturaţi şi care cedează căldură fără a-şi modifica volumul. Acest proces se poate realiza prin scăderea temperaturii însoţită de o scădere a presiunii. În acest mod, punctul descriind stări succesive ale substanţei se va deplasa, într-o diagramă P-T, în josul curbei de vaporizare (Fig.8.12). Acest proces poate continua din starea critică până când este atins punctul în care substanţa începe să se solidifice la valoarea presiunii de echilibru corespunzătoare

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

acestui fenomen, P_{tr}, și la valoarea temperaturii T_{tr}. Aceste valori de presiune și temperatură rămân constante atâta timp cât

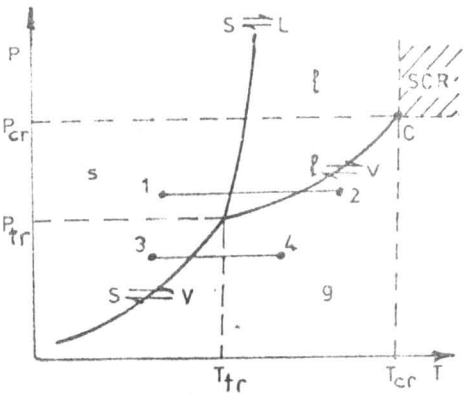


Fig.8.12

durează procesul de solidificare. Căldura cedată pe parcursul acestuia provine din căldura de solidificare (cristalizare). Valorilor P_{tr} și T_{tr} le corespunde existența, la echilibru, a 3 faze: solidă, lichidă și gazoasă. Punctul corespunzător acestor valori din diagrama de fază în coordonate P-T, se numește punct triplu și desemnează condițiile în care 3 faze ale unei substanțe pot fi simultan în echilibru.

După terminarea procesului de solidificare considerat, dacă se continuă îndepărtarea căldurii din sistem, vor fi în echilibru faza solidă și cea gazoasă, temperatura începând din nou să scadă ca și presiunea vaporilor aflați în echilibru cu faza solidă. Punctele ce vor descrie stările de echilibru ale substanței date se vor situa pe curba de sublimare s-v.

Temperatura punctului triplu reprezintă acea valoare la care o substanță se topește atunci când presiunea de deasupra acesteia are o valoare determinată, P_{tr}. La alte valori de presiune, valoarea temperaturii de topire va fi diferită. Relația dintre presiune și punctul de topire va fi descrisă de curba de topire, începând cu punctul triplu. Astfel, punctul triplu se află la intersecția a 3 curbe și determină condițiile de echilibru a câte 2 faze: solidă și lichidă, lichidă și

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

gazoasă şi solidă şi gazoasă.

Depinzând de relaţia dintre volumele specifice ale fazelor aflate în echilibru, înclinarea curbelor de echilibru bifazic va fi diferită. Astfel, înclinarea curbei de topire poate fi ca în Fig.8.12 (dP/dT > 0) sau ca în Fig.8.13 (dP/dT < 0).

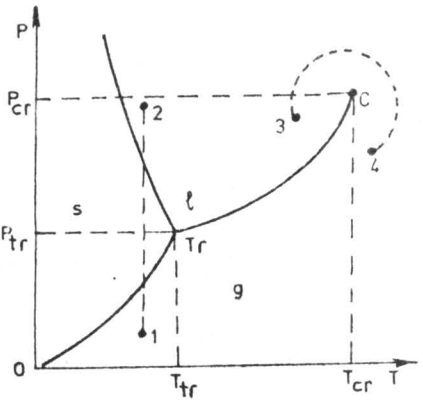


Fig.8.13

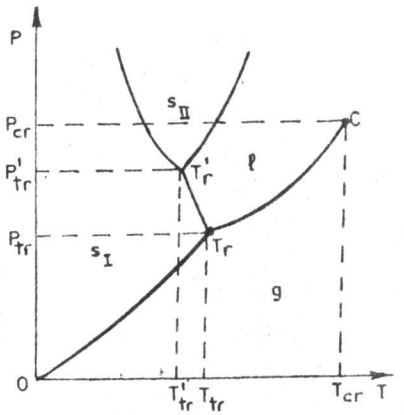


Fig.8.14

Curbele de topire, vaporizare şi sublimare împart spaţiul plan al diagramei P-T în 3 regiuni. La stânga curbelor de sublimare şi topire se află regiunea fazei solide, între curbele de topire şi de vaporizare este situată regiunea fazei lichide iar la dreapta curbelor de sublimare şi de vaporizare se află regiunea fazei gazoase. Orice punct aparţinând acestor regiuni descrie o stare monofazică a unei substanţe iar orice punct situat pe curbele ce separă regiunile menţionate descrie stări bifazice de echilibru ale substanţei. Punctul triplu descrie starea de echilibru a tuturor celor 3 faze aflate în contact. Astfel, orice punct al diagramei descrie o stare definită de echilibru pentru o substanţă considerată. O astfel de diagramă este cunoscută sub denumirea de diagrama de faza.

Diagramele de fază sunt mai complicate pentru substanţele ce prezintă mai multe structuri cristaline (forme alotrope). Fig.8.14 reprezintă diagrama unei substanţe cu 2 sructuri cristaline ale fazei solide. În acest caz vor fi 2 puncte

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

triple: lichidul, gazul și o stare cristalină s_I vor fi în echilibru în punctul triplu T_r, în timp ce lichidul și cele 2 stări cristaline vor fi în echilibru de fază în punctul triplu T'_r.

O diagramă de fază pentru orice substanță se reprezintă pe baza datelor experimentale. Cunoscând pe de altă parte diagrama de fază, se pot prevedea stările în care substanța să aibă anumite proprietăți și transformările pe care le va suferi în diverse procese termodinamice. Următoarele exemple pot ilustra aceste aspecte. Dacă se consideră o substanță aflată într-o stare corespunzând punctului 1 din Fig.8.12 iar procesul este unul de încălzire izobară, substanța va trece printr-o succesiune de stări aparținând segmentului 1-2 și succesiv prin fazele solidă, lichidă și gazoasă. Dacă se consideră că aceeași substanță se încălzește tot izobar dar în succesiunea de stări 3-4, substanța se va transforma direct din faza solidă în cea de gaz, fără a mai trece prin faza lichidă.

Din diagramele de fază se mai poate observa și faptul că, o substanță nu poate fi într-o stare de echilibru a fazei lichide la presiuni mai mici decât aceea a punctului triplu. La valori de presiune $P < P_{tr}$ se pot obține numai lichide subrăcite.

Punctul triplu al substanțelor obișnuite este situat la valori considerabil mai mici decât valoarea presiunii atmosferice. Din acest motiv, tranziția acestor substanțe din starea solidă în starea gazoasă are loc prin intermediul fazei lichide. De exemplu, pentru apă, P_{tr} = 4,58 torr și t_{tr} = 0,0075 ^{o}C. Pentru CO_2, P_{tr} = 5,11 atm și t_{tr} = -56,6 ^{o}C și deci, acesta nu poate fi la 1 atm decât ca solid sau gaz. CO_2 solid se transformă direct în gaz, sublimează. Temperatura de sublimare a CO_2 la 1 atm are valoarea de -78 ^{o}C.

Dacă volumul specific al fazei solide este mai mare decât cel al fazei lichide, comportarea unei substanțe în anumite procese poate fi destul de neobișnuită. Dacă se consideră o astfel de substanță în starea 1 din Fig.8.13 și se supune unei comprimări izoterme, presiunea va crește în acest caz iar procesul va fi descris de punctele situate pe segmentul 1-2. Pe parcursul procesului, substanța trece prin următoarele stări:

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

gaz→solid→lichid. O astfel de secvență este observată evident la temperaturi mai mici decât valoarea punctului triplu.

Se poate observa și o altă caracteristică a diagramei de fază P-T. Curba de vaporizare se termină în punctul critic C. O tranziție din regiunea stărilor lichide în aceea a stărilor gazoase este posibilă prin ocolirea punctului critic, fără a intersecta curba de vaporizare (tranziția 3-4 din Fig.8.13). În acest caz, tranziția din starea lichidă în cea gazoasă și invers, se poate realiza continuu, printr-o succesiune de stări monofazice. O astfel de tranziție continuă între lichid și gaz este posibilă datorită faptului că diferența dintre cele două stări este mai mult cantitativă decât calitativă. În particular, anizotropia este absentă în ambele faze. O tranziție continuă de la faza solidă la cea lichidă sau gazoasă este imposibilă datorită faptului că faza cristalină este caracterizată prin anizotropia sa. O tranziție dintr-o stare anizotropică într-una diferită din acest punct de vedere, se poate realiza totuși, dar numai printr-un salt. Anizotropia nu poate fi un fenomen parțial: ori există, ori nu! Iată de ce curbele de sublimare și de topire nu se pot termina în puncte critice precum curba de vaporizare. Curba de sublimare se poate termina, la limită, în punctul P=0 și T=0, fără a-l putea teoretic atinge, iar curba de topire poate fi prelungită la infinit în sensul creșterii presiunii.

Conform acestor precizări, o tranziție continuă dintr-o formă cristalină în alta este imposibilă, imposibilitate extinsă și la tranziția dintr-o fază cristalină într-una lichidă.

Diferitele structuri cristaline ale unei substanțe diferă prin elementele de simetrie. Deoarece un element de simetrie poate fi prezent sau absent, tranziția de la o fază solidă la alta nu este posibilă decât printr-un salt. Din această cauză, curba de echilibru a două faze solide ca și curba de topire, se pot prelungi la infinit.

Mai trebuie remarcat și faptul că, regiunea ce conține stările unei substanțe situate la valori de presiune și temperatură superioare valorilor critice, se numește <u>regiune supercritica</u>. O substanță cu valori ale P și T în această regiune

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

nu este nici gaz, nici lichid ci fluid supercritic. Un fluid supercritic are proprietăţi deosebit de interesante atât din punct de vedere teoretic cât mai ales practic: are, de exemplu, viscozitatea gazelor şi densitatea lichidelor. În mod deosebit substanţele gazoase în condiţii normale (cum ar fi CO_2) prezintă ca fluide supercritice proprietăţi de dizolvare (ca solvenţi) deosebit de mari, fiind folosite în tehnologiile moderne la separarea substanţelor cu structuri deosebit de variate din matrici complexe, cum ar fi cele biologice. Un astfel de procedeu modern şi de mare perspectivă este cunoscut sub denumirea de extracţie supercritica.

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

B I B L I O G R A F I E

1. I.P.Bazarov, Thermodynamique, Edition Mir, Moscow, 1989.
2. N.M.Beliaev, Termodinamika, Ed. Kiev, Kiev, 1987.
3. G.C.Moisil, Termodinamică, Ed. IPB, Bucureşti, 1974.
4. C.N.Plăviţu, Fizica fenomenelor termice, Ed. Hyperion, 1992.
5. Gh. Ciobanu, Curs de termodinamică şi fizică statistică, Ed. Universităţii Bucureşti, 1992.
6. V.P.Niţă, Fizică moleculară, Ed. Univ. Bucureşti, 1994.
7. R. Vîlcu, Termodinamică chimică, Ed. Tehnică, Bucureşti, 1994
8. I. Petre, Analele Univ. Bucureşti, 1, 95, 1970.
9. I.V.Savelyev, Physics, volume I, Mir Publishers, Moscow, 1989

VERIFICAT
2007

BIBLIOTECA CENTRALĂ UNIVERSITARĂ BUCUREŞTI

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

VERIFICAT
2017

Tiparul s-a efectuat sub c-da nr. 186/1995
la Tipografia Editurii Universităţii Bucureşti

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro

ISBN 973-575-036-8

Lei 1980

https://biblioteca-digitala.ro / https://unibuc.ro